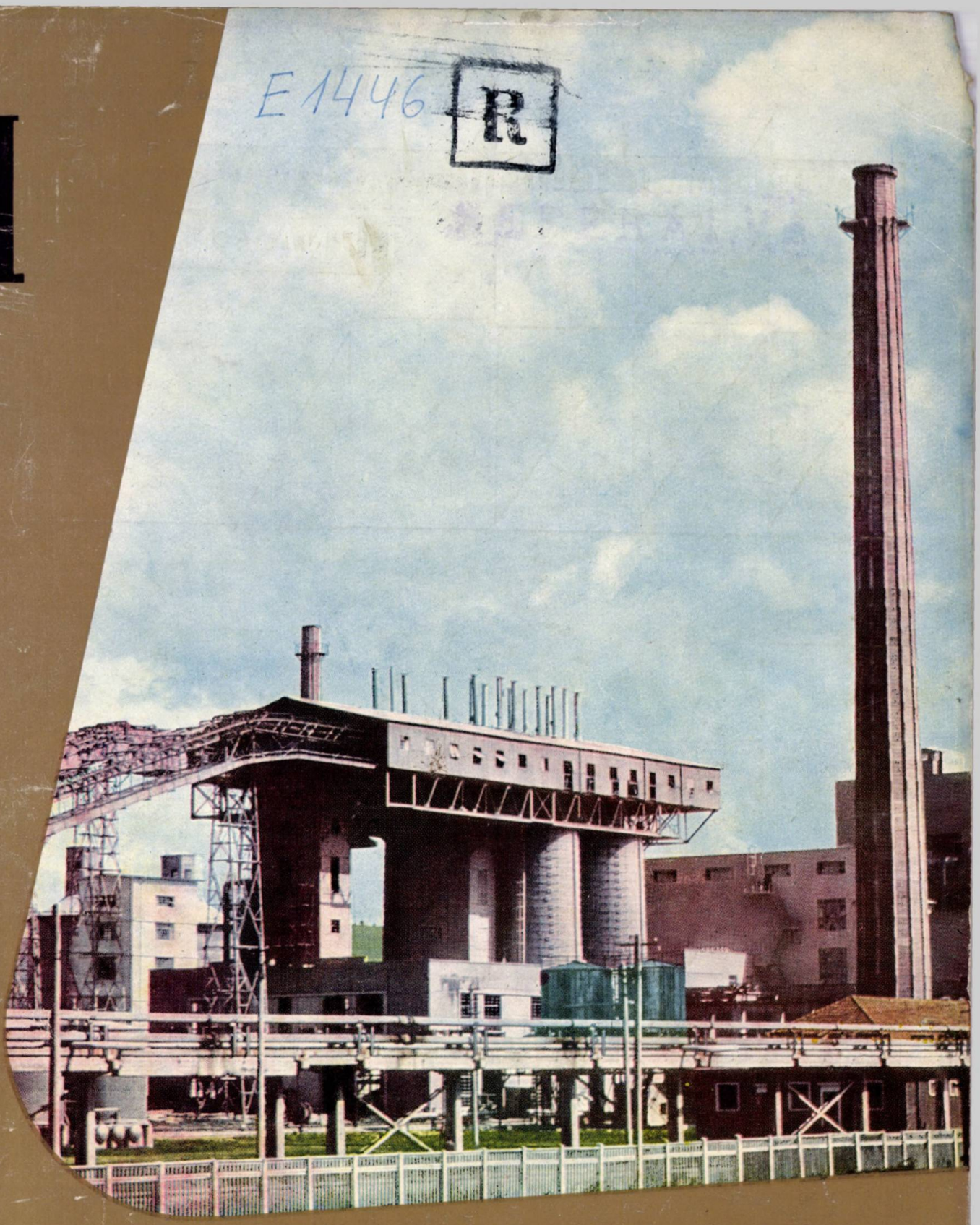
E 1446 R

1



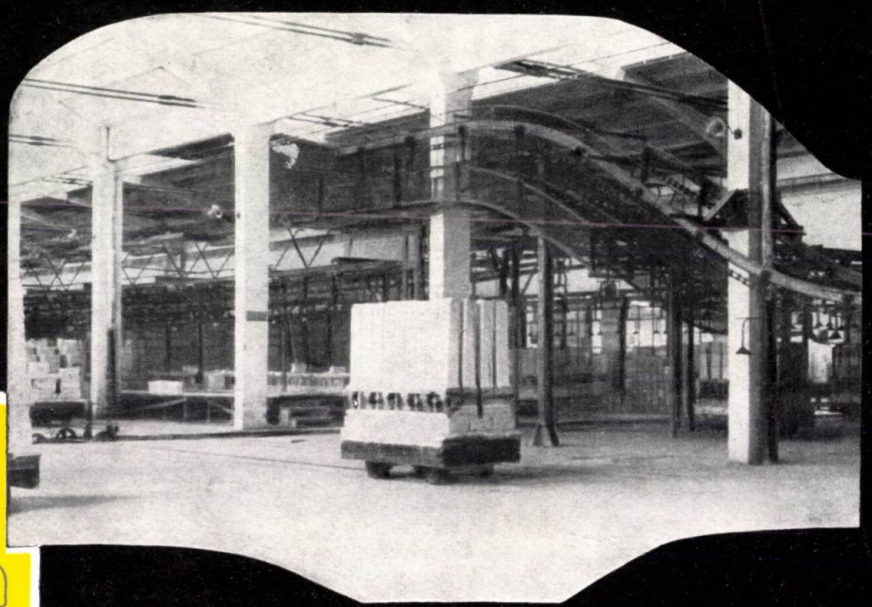
REVISTA DE CHIMIE

București, ianuarie 1963, vol. 14, p. 1—64

COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX" TÎRNĂVENI

REGIUNEA MUREŞ–
AUTONOMĂ MAGHIARĂ
Telefon 20

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI



oferă:

Articole din gresie antiacidă — plăci pentru pardoseală, cărămizi antiacide, inele Raschig, tuburi de canalizare antiacide şi alte articole speciale.

Plăci de faianţă, dimensiunea 150 × 150.

Plăci de faţadă din faianţă, dimensiunea 150 × 75. cu muchii drepte sau teşite.

Hîrtie fotografică «Arfo» pe bază de bromură de argint.

Produse clorosodice: clorură de calciu calcinată şi hidratată, hipoclorit de sodiu, hidrogen etc.

E1446 Revista de Chimie

INDEX ALFABETIC

PE AUTORI ȘI PROBLEME

PENTRU

ANUL 1963

Adrian, P., nr. 1, p. 23
Alexandrescu, E., nr. 11—12, p. 623
Alexandru, L., nr. 9, p. 515
Alexandru, L., nr. 10, p. 596
Alterescu, G., nr. 6, p. 324
Ambruș, T., nr. 9, p. 506
Andrei, Th., nr. 6, p. 328
Anghel, P., nr. 3, p. 156
Apostolache, Seb., nr. 9, p. 495
Arizan D., nr. 1, p. 23
Atanasescu, Gr., nr. 6, p. 351
Aurelian, M., nr. 9, p. 528

Bădoiu, R., nr. 6, p. 324
Balaban, A. T., nr. 3, p. 158
Balaban, A. T., nr. 10, p. 603
Balogh, A., nr. 11—12, p. 688
Baltă, P., nr. 6, p. 315
Banciu, A. S., nr. 2, p. 111
Banciu, A. S., nr. 9, p. 544
Banciu, A. S., nr. 10, p. 621
Banciu, M., nr. 11—12, p. 639
Basarabescu, T., nr. 7, p. 400
Bebeșel, P., nr. 10, p. 599
Bednar, H., nr. 7, p. 403
Benari, S., nr. 5, p. 260
Beral, H., nr. 1, p. 49
Beral, H., nr. 1, p. 49
Beral, H., nr. 4, p. 235
Bodea, C., nr. 7, p. 398
Boiangiu, T., nr. 9, p. 509
Boiangiu, T., nr. 11—12, p. 623
Boteiu, A., nr. 1, p. 36
Bozgan, V., nr. 6, p. 347
Brandsch, I., nr. 1, p. 36
Brenman, A., nr. 8, p. 447
Bretcanu, D., nr. 2, p. 84
Bretcanu, D., nr. 6, p. 336
Brodman, F., nr. 4, p. 222
Brodman, F., nr. 6, p. 346
Buchwald, P., nr. 11—12, p. 647
Buchwald, P., nr. 11—12, p. 688
Bunuș, Fl., nr. 5, p. 290
Butaciu, Fl., nr. 10, p. 596
Butaciu, Fl., nr. 11—12, p. 643

Calan, H., nr. 4, p. 214
Căldăraru, H., nr. 1, p. 39
Căldăraru, H., nr. 6, p. 349
Chialda, L., nr. 6, p. 351
Chiotan, C., nr. 3, p. 173
Chiotan, C., nr. 10, p. 599
Chiriță, Gh., nr. 3, p. 130
Cibu, M., nr. 1, p. 28
Cibu, M., nr. 11—12, p. 673
Cîmpeanu, R., nr. 11—12, p. 688
Ciobanu, V., nr. 9, p. 515
Ciplea, L. I., nr. 5, p. 296
Ciurdaru, V., nr. 7, p. 398
Cuciureanu, E., nr. 1, p. 49
Cuciureanu, E., nr. 1, p. 50
Clemens, K., nr. 3, p. 123
Constantinescu, L., nr. 10, p. 574
Constantinescu, T., nr. 4, p. 235
Constantinescu, T., nr. 9, p. 534
Constantinide, A., nr. 1, p. 23
Cornea, A., nr. 11—12, p. 661
Cornea, V., nr. 2, p. 84
Cornilescu, D., nr. 1, p. 13
Cornilescu, D., nr. 8, p. 435
Cosma, E., nr. 6, p. 341
Cosmin, A., nr. 4, p. 235
Costian, D., nr. 9, p. 515
Creangă, E., nr. 11—12, p. 688
Cristea, G., nr. 4, p. 321
Cristescu C., nr. 10, p. 581
Cristescu, L., nr. 7, p. 375
Cristescu, I., nr. 10, p. 602
Cruceanu, I., nr. 1, p. 48

Danciu, E., nr. 11—12, p. 623
Dăneț, R., nr. 11—12, p. 650

Dobrescu, E., nr. 8, p. 465
Drăgușin, I., nr. 6, p. 352
Drimuș, I., nr. 10, p. 581
Duduță, T., nr. 6, p. 324
Duinea, N., nr. 10, p. 574
Dumitrescu, N. N., nr. 10, p. 601
Dumitrescu, Șt., N., nr. 4, p. 193
Duvalma, M., nr. 8, p. 447

Eftimescu, C., nr. 6, p. 336
Enache, St., nr. 9, p. 532
Enache, St., nr. 9, p. 534
Esayan, M., nr. 5, p. 266

Florescu, M., nr. 1, p. 1
Floru, I., nr. 1, p. 28
Floru, I., nr. 11—12, p. 673
Fodor, E., nr. 8, p. 467
Fruchter, I., nr. 5, p. 302
Fruchter, I., nr. 5, p. 303
Fruchter, M., nr. 7, p. 381
Fruchter, M., nr. 8, p. 455

Geantă, G., nr. 7, p. 424
German, A., nr. 6, p. 352
German, A., nr. 7, p. 424
Gherman, C., nr. 3, p. 161
Ghimicescu, Gh., nr. 8, p. 479
Girleanu, A. M., nr. 4, p. 193
Glatz, A., nr. 11—12, p. 639
Goldenberg, N., nr. 6, p. 341
Goldenberg, N., nr. 11—12, p. 623
Goldștein, I., nr. 3, p. 164
Gothard, Fr., nr. 9, p. 520
Grigoriu, I., nr. 3, p. 148
Gruder, G., nr. 3, p. 156
Gruder, G., nr. 4, p. 187
Grünwald, E., nr. 7, p. 416
Gunesch, H., nr. 1, p. 36

Haneș, A., nr. 11—12, p. 680
Heitz, I., nr. 1, p. 36
Heitz, I., nr. 3, p. 173
Herșcovici, I., nr. 8, p. 447
Hilsenrath, M., nr. 11—12, p.
Hopîrtean, E., nr. 9, p. 495
Horun, S., nr. 4, p. 197
Huch, C., nr. 11—12, p. 623

Iacob, B., nr. 4, p. 222
Ianculescu, Gh., nr. 4, p. 208
Indrea, D., nr. 7, p. 398
Ioan, C., nr. 11—12, p. 689
Ionescu, Al., Gh., nr. 6, p. 347
Ionescu, E., nr. 3, p. 130
Ionescu, I., nr. 9, p. 532
Ionescu, I., nr. 9, p. 534
Ionescu, T., nr. 8, p. 465
Ionescu, V., nr. 9, p. 499
Iovu, M., nr. 7, p. 385
Istrate, I., nr. 7, p. 391

Jecu, M., nr. 5, p. 302
Jecu, M., nr. 5, p. 303
Johan, Fr., nr. 11—12, p. 682

Klang, M., nr. 10, p. 574
Knall, L., nr. 4, p. 214
Kövendi, A., nr. 11—12, p. 647
Kövendi, A., nr. 11—12, p. 688

Laudoniu, D., nr. 2, p. 77
Leoveanu, O., nr. 4, p. 202
Licăreț, C., nr. 9, p. 533
Löffler, A., nr. 1, p. 36
Lunguran, V., nr. 9, p. 528
Lupu, A., nr. 3, p. 137

Macavei, Gh., nr. 1, p. 17
Macavei, Gh., nr. 3, p. 141
Madgearu, M., nr. 1, p. 49
Madgearu, M., nr. 1, p. 50
Man, M., nr. 7, p. 375
Man. M., nr. 8, p. 437
Man, M., nr. 10, p. 602
Mangu, M., nr. 1, p. 49
Mătasă, Cl., nr. 10, p. 581
Matei, I., nr. 11—12, p. 632
Mercea, V., nr. 8, p. 455
Minea, I., nr. 9, p. 520
Mira, E., nr. 6, p. 318
Molău, G., nr. 6, p. 336
Moldovan, I., nr. 6, p. 318
Moldovan, I., nr. 8, p. 437
Moscovici, A., nr. 11—12, p. 661
Mossang, A., nr. 4, p. 202
Murea, L., nr. 1, p. 49
Murea, L., nr. 1, p. 50
Murgu, N., nr. 10, p. 619
Murgu, N., nr. 11—12, p. 688

Nan, Fr., nr. 4, p. 197
Neciu, A., nr. 7, p. 375
Neciu, Șt., nr. 9, p. 528
Nenițescu, C. D., nr. 11—12, p. 623
Nicu, I., nr. 4, p. 187
Niederkorn, I., nr. 2, p. 77
Niederkorn, I., nr. 5, p. 302

Olteanu, M., nr. 6, p. 318
Olaru, F., nr. 11—12, p. 655

Paltin, E., nr. 5, p. 274
Panfil, E., nr. 2, p. 84
Panfil, E., nr. 6, p. 336
Paul, V., nr. 4, p. 222
Pavel, A., nr. 2, p. 95
Pavel, A., nr. 9, p. 533
Peculea, M., nr. 9, p. 526
Pelloni, V., nr. 1, p. 48
Petrescu, N., nr. 1, p. 33
Petrescu, M., nr. 11—12, p. 655
Petruș, A., nr. 11—12, p.
Pilea, V., nr. 4, p. 202
Pîrșcoveanu-Apostolide, A., nr. 2, p. 67
Podjevin, P., nr. 4, p. 233
Pogany, I., nr. 11—12, p. 639
Pop, Gh., nr. 7, p. 411
Pop, Gh., nr. 7, p. 413
Pop, Gh., nr. 8, p. 467
Popa, O., nr. 8, p. 435
Popescu, A., nr. 7, p. 375
Popescu, D., nr. 9, p. 532
Popescu, F., nr. 7, p. 400
Popescu, Fl., nr. 8, p. 479
Popescu, M., nr. 5, p. 290
Popescu, N., nr. 2, p. 77
Popescu, S., nr. 9, p. 528
Popovici, N., nr. 10, p. 559
Popovici, P., nr. 7, p. 414
Potop, P., nr. 10, p. 565

Radu, O., nr. 11—12, p. 669
Răducanu, C., nr. 4, p. 187
Rașeev, S. D., nr. 3, p. 123
Rențea, C., nr. 3, p. 173
Rențea, C., nr. 10, p. 599
Ripan, R., nr. 7, p. 411
Ripan, R., nr. 7, p. 413
Ripan, R., nr. 8, p. 464
Rizescu, I., nr. 11—12, p. 693
Roșca, M., nr. 11—12, p. 680
Rusan, M., nr. 11—12, p. 650
Russu, C., nr. 1, p. 48
Russu, C., nr. 1, p. 48

Săndulescu, D., nr. 2, p. 104
Săndulescu, D., nr. 6, p. 347
Săndulescu, D., nr. 11—12, p. 680

Sanielevici, H., nr. 1, p. 28
Sanielevici, H., nr. 11—12, p. 673
Sauciuc, Al., nr. 9, p. 534
Sauciuc, Al., nr. 11—12, p. 650
Sauciuc, I., nr. 11—12, p. 650
Schip, R., nr. 2, p. 84
Schip, R., nr. 6, p. 336
Schönberger, Cl., nr. 11—12, p. 688
Scînteie-Pazarina, V., nr. 4, p. 236
Scînteie-Pazarina, V., nr. 6, p. 352
Schumpu, M., nr. 7, p. 381
Selmiciu, I., nr. 11—12, p. 688
Șerban, D., nr. 9, p. 533
Șerban, S., nr. 8, p. 451
Sîrbu, I., nr. 6, p. 173
Șișman, E., nr. 6, p. 352
Șișman, E., nr. 9, p. 533
Spiliadis, A., nr. 2, p. 84
Spiliadis, A., nr. 6, p. 336
Stăncioiu, I., nr. 4, p. 208
Stanciu, S., nr. 5, p. 290
Stănescu, G., nr. 1, p. 42
Stănescu, L., nr. 6, p. 347
Steckl, E., nr. 5, p. 283
Sterescu, M., nr. 1, p. 48
Sterescu, M., nr. 11—12, p. 689
Sterghiu-Frimescu, M., nr. 2, p.104
Stoica, R., nr. 3, p. 137
Stoica, R., nr. 8, p. 447
Strugaru, C., nr. 7, p. 391
Stuleanu, C., nr. 4, p. 222
Szantai, I., nr. 3, p. 161
Szentgyörgyi, P., nr. 8, p. 470

Teodorescu, L., nr. 6, p. 346
Teodorescu, R., nr. 2, p. 77
Trestianu, S., nr. 6, p. 347
Triandaf, A., nr. 11—12, p. 655
Turassy, A., nr. 8, p. 455
Tutelea, A., nr. 8, p. 455

Ungureanu, C., nr. 8, p. 467
Unterman, H. W., nr. 5, p. 301
Uricaru, N., nr. 11—12, p. 688

Várhelyi, Cs., nr. 7, p. 416
Văsaru, Gh., nr. 4, p. 223
Văsaru, Gh., nr. 5, p. 285
Văsaru, Gh., nr. 8, p. 474
Văsaru, Gh., nr. 10, p. 605
Vasiliev, R., nr. 1. p. 49
Vasiliev, R., nr. 4, p. 235
Vasiliev, R., nr. 4, p. 236
Vasiliev, R., nr. 5, p. 302
Vasiliev, R., nr. 5, p. 303
Vasiliev, R., nr. 6, p. 351
Vasiliev, R., nr. 6, p. 352
Vasiliev, R., nr. 9, p. 533
Velea, I., nr. 1, p. 13
Velea, I., nr. 8, p. 435
Velea, I., nr. 10, p. 581
Velea, V., nr. 6, p. 315
Velniceriu, A., nr. 5, p. 260
Velniceriu, A., nr. 8, p. 444
Velniceriu, A., nr. 9, p. 506
Veza, M., nr. 11—12, p. 688
Vlad, T., nr. 9, p. 533
Voinescu, V., nr. 11—12, p. 688
Volfkovici, S. I., nr. 5, p. 251

Weinberg, M., nr. 5, p. 274
Wermescher, B., nr. 1, p. 49
Wermescher, B., nr. 1, p. 50
Wexler, T., nr. 1, p. 13
Wexler, T., nr. 8, p. 435
Wohl, A., nr. 2, p. 77
Wohl, A., nr. 2, p. 90
Wohl, A., nr. 5, p. 302
Wohl, A., nr. 11—12, p. 669

Zaharia, N., nr. 4, p. 202
Zaharia, M., nr. 11—12, p. 682
Zamfir, I., nr. 3, p. 173

Cronică

Nr. 1, p. 52; nr. 2, p. 110; nr. 3, p. 171; nr. 4, p. 237; nr. 5, p. 293; nr. 6, p. 354; nr. 7, p. 408; nr. 8, p. 461; nr. 9, p. 538; nr. 10, p. 604; nr. 11—12, p. 677

Protecția muncii

Nr. 1, p. 46; nr. 2, p. 115; nr. 5, p. 305; nr. 6, p. 356; nr. 7, p. 423; nr. 8, p. 480; nr. 9, p. 535; nr. 10, p. 601; nr. 11—12, p. 690

Documentare

Nr. 1, p. 54; nr. 2, p. 116; nr. 3, p. 174; nr. 4, p. 239; nr. 5, p. 306; nr. 6, p. 359; nr. 7, p. 425; nr. 8, p. 483; nr. 9, p. 539; nr. 10, p. 610; nr. 11—12, p. 700

Informații economice

Nr. 1, p. 51; nr. 2, p. 111; nr. 4, p. 242; nr. 5, p. 309; nr. 6, p. 358; nr. 8, p. 481; nr. 9, p. 544; nr. 10, p. 619; nr. 11—12, p. 697

Recenzii

Nr. 1, p. 58; nr. 2, p. 119; nr. 3, p. 179; nr. 4, p. 243; nr. 5, p. 310; nr. 6, p. 364; nr. 7, p. 428; nr. 8, p. 487; nr. 9, p. 551; nr. 10, p. 622; nr. 11—12, p. 712

Invenții

Nr. 1, p. 53; nr. 4, p. 234; nr. 5, p. 305; nr. 6, p. 356; nr. 7, p. 433; nr. 8, p. 480; nr. 9, p. 543; nr. 11—12, p. 691

ABD 1, 28
Acetat de vinil (determinare monomeri) 3, 173
Acetat de vinil (det. ald. crotonice din) 1, 36
Acetat de vinil (inst. termostatare) 1, 34
Acid 6-aminopenicilanic (sarea de sodiu) 1, 53
Acid ascorbic (în polarografie) 7, 411
Acid ascorbic (în gravimetrie) 7, 413
Acid azurinic (analiză) 6, 346
Acid benzidindiglicoolic (obținere) 1, 28
Acid 5-ciclohexenil-5-metil-barbituric 1, 19
Acid diclorfenoxiacetic 9, 499
Acid dietilaminopropionil-fenotiazin-2-carbamic 7, 433
Acid glutamic (obținere) 1, 23
Acid izonicotinic (hidrazida, dozare) 9, 532
Acid lactobionic (dozare) 1, 49
Acid 2-metil-4-clorfenoxiacetic 11—12, 647
Acid monocloracetic (condensare cu nitrofenol) 1, 28
Acid 1,5-naftolsulfonic (analiză) 6, 346
Acid *o*-nitrofenoxiacetic (reducere) 1, 28
Acid *o*-nitrofenoxiacetic (separare) 1, 29
Acid sulfamic (obținere) 3, 156
Acid sulfuric (în R.P.R.) 10, 621
Acid superfosforic (invenție) 7, 433
Acid superfosforic (obținere) 8, 437
Acilpoliglicoleteri 7, 400
Acizi de la oxidarea parafinei (alchilaminare) 3, 187
Acizi naftenici (utilizare în met. nef.) 6, 358
Agrochimie (documentare): 1, 55
2, 117
3, 175
4, 240
5, 307
6, 359
9, 540
11—12, 703
Aglomerarea concentratelor cuproase aurifere 1, 22
Aglomerarea minereurilor: 1, 17
3, 141
Alchilamine sup. (din acizi de la oxid. parafinei) 3, 137
Alchilarilsulfonat (detergent pe bază de) 6, 357
Alchilfenoli 7, 400
Alchilfenolformaldehidice (rășini) 7, 400
Alcool butilic (standard) 6, 357
Alcooli grași (determinare) 6, 347
Alcool polivinilic (fracționare) 11—12, 643
Alcool polivinilic (separare) 10, 596
Alcool polivinilic (sinteze) 2, 83
Aldehidă crotonică (det. în acetat de vinil) 1, 36
Aluminiu pur (analiză) 6, 349
Aluminici (catalizatori organo-) 7, 385
Amelida (determinare) 11—12, 680
Amestecuri parțial miscibile (rectificare) 5, 266
Amil-sodiu (în obținerea polietilenei AS) 11—12, 623
Amonizare superfosfat 3, 130
Amoniu (fosfați de) 7, 375
Amperometrie (titrare) 1, 49, 50
Anatas (pigment-tip) 4, 187
Analitică (documentare): 1, 56
2, 117
3, 176
5, 307
6, 361
7, 426
8, 485
9, 540
10, 616
11—12, 708
Anorganică (documentare): 1, 54
2, 116
3, 174
4, 239
5, 306
6, 359
7, 425
8, 483
9, 539
10, 610
11—12, 702
Antrimidizare (reacția de) 4, 222
Antrachinon-carbazolici (coloranți) 4, 222
Anvelope (diafragme pt. vulcanizare) 7, 391
Aparat de decontaminare (lab. radioizotopi) 3, 161
Ascorbic (acid, analit.) 7, 411
Aslavit (marcă de fabrică) 2, 94
Autoclavă (sterilizare fiole) 1, 53
Azoici (dispersare fină a coloranților): 2, 84
6, 336
Azot (determinare) 10, 602
Azotat de amoniu (depozitare) 6, 356
Bachelită (tipuri de) 4, 201
Benzen (amestec cu *n*-hexan) 9, 520
Benzen (policondensare cu dicloretan) 7, 387
Benzidindiglicoolic (obținerea acidului) 1, 28
Bilanț de exergie 3, 148
Biochimie (documentare): 1, 57
2, 118
3, 176
4, 240
5, 308
7, 427
8, 485
9, 541
10, 618
11—12, 706
Bioactive (elemente) 5, 253
9, 541
Bioxid de titan (pigment) 4, 187
Bor (fluorură de) 10, 603
Bor (stabilizatori pe bază de) 1, 13
8, 435
Bromură de metil (limite explozie) 3, 163
BTMA (accelerator) 7, 422
Buretoase (materiale PCV) 4, 193
Butadienă (separare) 4, 234
Butanol tehnic (standard) 6, 357
Butarez 6, 330
Butil-cauciuc (produse din) 7, 391
Camera de comandă 4, 205
Caolin (dozare) 7, 424
Caprolactamă (metode de obținere) 10, 581
Caprolactamă (aspecte T.E) 2,111
Cartograma biochimică (U.R.S.S) 5, 259
Catalizatori organo-aluminici 7, 385
Cauciuc poliizoprenic (aspecte TE) 9, 544
Cauciuc poliuretanic 11—12, 632
Cazeină (acid glutamic din) 1, 23
Cetazol (dozare) 9, 534
Cetenă (obținere) 11—12, 639
Chimizarea agriculturii 5, 251
Ciclohexan (oxidare, nitrare) 2, 112
Ciclohexilamină (dozare) 5, 303
Clorhidrat de papaverină (dozare) 6, 352
Clorhidrat de procaină (dozare) 4, 235
Clorură de benzil (policondensare) 7, 386
Clorură de etil-mercur (dozare) 6, 352
Clorură de polivinil (buretoasă) 4, 193
Clorură de potasiu (iradiere) 10, 599
Codamin (marcă de fabrică) 3, 171
Coloranți antrachinon-carbazolici 4, 222
Coloranți azoici de dispersie: 2, 84
6, 336
Coloranți triarilmetanici 3, 172
Color (marcă de fabrică) 5, 304
Colorom (Codlea, marcă de fabrică) 1, 27
Coloane de rectificare (calcul) 2, 90
11—12, 669
Combinații complexe (Co și Cr-aminice) 7, 416
Combinații complexe (refractometrie) 7, 403
Compoundarea polipropilenei 9, 509
Concentrat ilmenitic (dezagregare) 4, 188
Comprimate stratificate (medicamente) 4, 206
Conducere centralizată (procese chimice) 4, 208
Complexe (îngrășăminte) 7, 375
Coroziune (combatere la C.C.M.B.M) 5, 283
Corticosteroizi (identificare) 1, 48
Cortison (identificare) 1, 49
Cromatografie descendentă (dispozitiv) 8, 479
Cromatografie pe strat subțire 11—12, 682

Cromatografie (det. alcooli grași) 6, 347
Cromoferimetrică (det. oxigen urme) 3, 186
Cromoplastice (materiale) 6, 341
1, 52
2, 110
Cronică: 3, 171
4, 237
5, 293
6, 354
7, 408
8, 461
9, 538
10, 604
11—12, 677
Crotonaldehida (det. în acetat de vinil) 1, 39
Cuprifere-aurifere (aglomerate concentrate) 1, 22
Cuptoare rotative (met. neferoase), 11—12, 655

Debite (măsurare cu diafragme duble) 2, 95
Decontaminare (de subst. radioactive) 9, 535
Decuprarea (plumbului brut) 8, 455
Defolianți 5, 256
Deionizarea apei (calculul inst.) 8, 470
Derivați petrolieri (protecție împotriva) 8, 480
Dero (marcă de fabrică) 3, 171
Detergenți (standard) 6, 357
Dezarseniere (conc. piritoase) 6, 324
Diafragme duble (calcul) 2, 97
Diafragme pentru vulcanizare anvelope 7, 391
1,2-dicloretan (policondensare cu benzen) 7, 387
Diizopropanolamină (obținere) 3, 172
Dilactama ac. benzidindiglicoolic 1, 30
Dimetildioxan (izopren din) 8, 447
Dispersil 6, 337
DMA 8, 451
Doze de îngrășăminte (pe grupe soluri și plante) 1, 5

Ecarlat Reliton 6, 336
Ecuația criterială (schimb de căldură) 9, 533
Ecuația André-Cook (nomogramă) 4, 250
EDTA (la dozare caolin) 7, 424
Electricitate statică (protecție) 4, 231
Elemente bioactive în agricultură 5, 253
Epoxi (rășini poliolefinice) 6, 328
Epoxidare (compuși olefinici) 5, 274
Epoxidare (polibutadienă) 6, 332
Epoximonoesteri alifatici 5, 274
Eritromicină (la identif. lactobionat) 5, 301
Etilbenzen (izolare azeotropă) 3, 172
Etilenoxid (măsuri protecție) 1, 46
Etil-mercur (dozarea clorurii de) 6, 352
Etirare polipropilenă 9, 515
Evipan sodic (adiție Br) 1, 49
Exergie (bilanț de) 3, 148
Exporturi din R.P.R. 10, 619
Extracția Cu (din cenuși de pirită cu AM) 6, 320

FA (marca de fabrică) 1, 27
Fenol tehnic (standard) 5, 304
Fenol (la caprolactamă) 2, 212
Fenoplaste (prafuri de presare) 4, 197
Fenotiazin-2-carbamic (derivat acid) 7, 433
Fibre poliamidice (progrese în) 5, 299
Fier (preparate injectabile cu) 3, 172
Filarea polipropilenei 9, 515
Fiola (marcă de fabrică) 4, 238
Fiole umplute (autoclavă sterilizare) 1, 53
Fitofarmaceutice (amestec cu îngrășăminte) 5, 260
Fluidizare (ecuație schimb de căldură la) 9, 533
Fluorură de bor (prep.) 10, 603
Fluorurarea comp. organici 3, 167
Fluxurin (marcă de fabrică) 3, 171
Fosfați de amoniu (în îngrășăm. complexe) 7, 375
Fosfați de amoniu (det. azot în) 10, 602
Fosfit bazic de plumb (stabilizator) 8, 435
Fosfor (doz. în hepatonic) 6, 351
Frenantol (dozare) 4, 235
Ftalocianinici (compuși) 4, 228
Fulga (marcă de fabrică) 4, 238

Galenica (marcă de fabrică) 4, 238
Gazcromatografică (coloană) 7, 434
Gaze de la piroliză (sep. butadienei din) 4, 234
Gluconat de magneziu 9, 534
Glutamic (acid din cazeină) 1, 23
Granulare (concentrate plumboase) 1, 21
Grăsimi (indice de acetil) 4, 250

Hepationic (dozare fosfor în) 6, 351
n-hexan (echilibrul amest. cu benzen) 9, 520
Hexol (marcă de fabrică) 3, 171
Hidrazida ac. izonicotinic 9, 532
Hidrocortizon (identificare) 1, 49
Hidroliza cazeinei (la ac. glutamic) 1, 25

Ierbicide 5, 256
Ierbicid 2,4-D 9, 499
Ierbicid tricloracetat de sodiu 9, 506
Implante (medicamente) 4, 204
Imidbisulfat de amoniu (obținere) 3, 156
Indiu pur (det. spectrochim) 1, 39
Indiu (dozare polarografică) 9, 528
Informații economice: 1, 51
2, 111
4, 242
5, 309
6, 358
8, 481
9, 544
10, 619
11—12, 697
Infraroșu (cercet. polimeri în) 1, 42
Insecticide (în amestec cu îngrășăminte) 5, 262
Invenții R.P.R. — sinteza polivinilalcoolului 2, 83
Invenții R.P.R. — nitrare în fază gazoasă 5, 305
Invenții R.P.R. — polipropilenă cu prop. spec. 6, 356
Invenții R.P.R. — obținerea ac. superfosforic 7, 433
Invenții R.P.R. — peliculă de protecție 8, 480
Invenții U.R.S.S.: 1, 53
3, 172
4, 234
7, 433
8, 480
Iod (marcare comb. organice cu) 3, 173
Ionizante (cîmpuri) 5, 296
Iradiere (clorură de potasiu) 10, 599
Izopren (obținere din DMD) 8, 447
Izopren (aspecte tehnico-economice) 9, 544
Izopren (purificare) 4, 234
Izotopi stabili (separare): 4, 233
5, 285
8, 474
10, 605

Îngrășăminte chimice (aspecte statistice) 2, 67
Îngrășăminte chimice (amestecuri) 5, 260
Îngrășăminte chimice (complexe cu fosfați de amoniu) 7, 375
Îngrășăminte chimice (doze pe soluri și plante) 1, 5
Îngrășăminte chimice (tendințe în dezvoltare) 1, 1
Îngrășăminte chimice 5, 253
Îngrășăminte chimice (mărire prod. USAS—Năvodari) 10, 559
Îngrășăminte chimice (amonizare superfosfat) 3, 130

Lactobionat de eritromicină (identif.) 5, 301
Lactobionic (identif. acid) 1, 49

Macromolecule (documentare): 1, 56
2, 118
3, 178
4, 241
5, 307
6, 361
7, 426
8, 484
9, 542
10, 617
11—12, 705
Magneziu (gluconat de) 9, 534
Materiale cromoplastice 6, 341
Mărci de fabrică și de comerț:
Aslavit H_3 2, 94
Codamin (Terapia) 3, 171
Color (București) 5, 304
Colorom (Codlea) 1, 27
Danubiana (București) 2, 94
Dero (Detergenți — Ploiești) 3, 171
FA (Antibiotice — Iași) 1, 27
Fiola (București) 4, 238
Fluxurin (Terapia) 3, 171
Fulga (Detergenți — Ploiești) 4, 238
Galenica (București) 4, 238
Hexol (Color) 3, 171
Novolin (Color) 6, 363
Reactivul (București) 1, 27
Relon (Săvinești) 2, 94
Romatan (SIN—București) 1, 27
Romalchid (Color) 5, 304
Romfen (Color) 6, 363
Romparkin (Terapia—Cluj) 1, 27
Rolan (Săvinești) 1, 27
Tableta (București) 6, 363
T (Terapia—Cluj) 5, 304
Teran (Terapia—Cluj) 5, 304
Trepanin F (Color) 5, 304
U.S.G. (Uz. Govora) 2, 94
Medicamente (cu acțiune prelungită) 4, 202
Melamină (det.) 11—12, 680
Membrane de siguranță 4, 214
Metanol (standard) 5, 304
Metilamina (din metanol și amoniac) 8, 451
2-metil-4-clorfenoxiacetic (prep. acid) 11—12, 647
Minereuri oxidate (prăjire clorurantă) 11—12, 661
Modele (încercări pe) 6, 341
MMA (monometilamina) 8, 451
Mutageni 5, 256
Mydocalm (dozare) 9, 533

Neferoase (extragere Se și Te din subprodusele) 3, 164
Nichelare (adaosuri de luciu) 7, 416
Nitrare în fază gazoasă (brevet R.P.R.) 5, 305
Nitrofenil-amino-propandiol (derivat de) 8, 481
Nomograme (calcul urme oxigen) 3, 186
(calcul coloane gazcromatografice) 7, 434
(indice de acetil la grăsimi) 4, 250
(viscozități dinamice în cinematică) 6, 374
Novolin (marcă de fabrică) 6, 363
Novocaină (conserv. sol. injectabile) 1, 48
Numere magice de electroni și nucleoni 3, 158
Nylon 5, 300

Octafenil-tetra-azo-porfina 4, 230
Oleat de butil (epoxidare) 5, 279

Organică (documentare): 1, 55; 2, 116; 3, 175; 4, 239; 5, 306; 6, 359; 7, 425; 8, 484; 9, 541; 10, 614; 11–12, 703
Organo-aluminici (catalizator de policondensare) 7, 385
Organo-silicici (protecţie la fabr. compuşilor) 5, 305
Oţeluri slab aliate (analiză) 8, 467
Oxidarea parafinei (alchilamine din acizi de la) 3, 137
Oxidare (parafine lichide) 10, 574
Oxid de etilenă (măsuri protecţie) 1, 46
Oxigen (nomogramă det. urme) 3, 186
p-oxipropiofenona (dozare) 4, 235
Oxiron 6, 330

Papaverină (clorhidrat de) 6, 352
Parafine lichide (oxidare) 10, 574
Paration (măsuri protecţie) 2, 115
Pesticide (pulberi de) 8, 444
Peletizare (concentrate plumboase) 1, 21
Phanodorm (adiţie brom) 1, 49
Picolină (separare) 7, 414
Pigment (bioxid de titan) 4, 187
Piperidina (dozare) 5, 302
Piritoase (dezarsenierea conc.) 6, 324
Pirolidinometiltetraciclina 11–12, 650
Piroliza (probleme teoretice) 3, 123
Plasma (reacţii chimice în) 6, 373
Plumb (dozarea Bi în) 8, 464
Plumb (granularea concentratelor de) 1, 21
Plumb (decuprarea Pb brut) 8, 455
Polialcooli (obţinerea) 7, 433
Poliamidice (chimia fibrelor) 5, 299
Polibutadiena lichidă 6, 328
Policlorura de vinil (buretoasă) 4, 193
Policondensare (reacţii de) 7, 385
Polietajat (dezarseniere cu cuptor) 6, 324
Polietilena AS 11–12, 623
Poliglicoleteri 7, 400
Polimeri (cercetare în infraroşu) 1, 42
Polimeri (chimia modernă a) 2, 110
Polimeri (vinilici, stabilizatori pt.) 1, 13; 8, 435
Poliolefinice (răşini epoxi) 6, 328
Polipropilena (cu gr. mol. reglată) 6, 356
(fllare) 9, 515
(compoundare) 9, 509
Polivinilalcool (sinteză) 2, 83
(separare) 10, 596
(fracţionare) 11–12, 643
Poliuretanice (cauciucuri) 11–12, 632
Pompe dozatoare 9, 526
Porofori organici 4, 194
Potasiu (săruri de) 10, 565; 599
Prafuri presare fenoplaste 4, 197
Prafuri volatile met. nef. (sulfatizare) 7, 381
Prăjire clorurantă (minereuri oxidate) 11–12, 661
Procafin (dozare) 4, 235
Productivitate (aparate de aglomerare) 1, 17
Produşi neionogeni 7, 400
Propandiol (derivaţi) 8, 480
Protecţia chimică a plantelor: 5, 255; 8, 444
Protecţia muncii: 1, 64; 2, 115; 3, 161; 4, 231; 5, 305; 6, 356; 7, 423; 8, 480; 9, 535; 10, 601; 11–12, 690
Radiatoare (decontaminare) 9, 535
Radioizotopi (în lab.) 3, 161
Radioizotopi la obţinerea ac. glutamic 1, 23
Răşini poliolefinice epoxidate 6, 329
Reactivul (marca fabricii) 1, 27
Reactoare (termostatare) 1, 58
Recenzii: 2, 119; 3, 179; 4, 243; 5, 310; 6, 364; 7, 428; 8, 487; 9, 521; 10, 622; 11–12, 712
Recipiente stabile sub presiune 4, 233
Rectificare (calcul coloane) 11–12, 609
Rectificare amestecuri miscibile 5, 266
Refractometrie (comb. complexe) 7, 403
Relon (marcă de fabrică) 2, 94
Rilsan 5, 300
Rolan (marcă de fabrică) 1, 27
Romalchid (marcă de fabrică) 5, 304
Romatan (marcă de fabrică) 1, 27
Romfen (marcă de fabrică) 6, 363
Romparkin (marcă de fabrică) 1, 27
Rutil (pigment-tip) 4, 187

Săruri de potasiu 10, 565
Schimb izotopic 5, 287
Seleniu (extragere) 3, 164
Semiconductoare (sticle) 6, 315
Siliciu (de mare puritate) 2, 77
Sinergisme (la stabilizatori) 8, 435
Sodă calcinată (obţ. cal. sup.) 9, 495
Sodă caustică (standard) 6, 357
Solasodina (la fabr. steroizi) 7, 398
Solvenţi organici (protecţie contra) 8, 480
Solvocilin (obţinere) 11–12, 650
Spansule (medicamente) 4, 204
Spectroscopie (în infraroşu polimeri) 1, 42
Spectroscopie (de emisie, detectoare) 2, 104
Standarde (butanol tehnic) 6, 357
(detergenţi alchilarilsulfonici) 6, 357
(fenol) 5, 304
(metanol) 5, 304
(sodă caustică) 6, 357
Stabilizatori (polimeri vinilici) 1, 13; 8, 435
Sticle semiconductoare 6, 315
Steroizi (fabr.) 7, 398
Stimulatori 5, 256
Sulfatizare (prafuri volatile) 7, 381
Sulfuric (în R.P.R.) 10, 621
Sulfonamide (titrare) 1, 58
Superfosfat (amonizare) 3, 130
Superfosfat (mărire Năvodari) 10, 559
Superfosforic (acid) 7, 433; 8, 437
Synopen (dozare) 4, 236

Ştiri tehnico-economice din:
U.R.S.S.: 1, 51; 4, 242; 5, 259, 293, 309; 6, 354; 8, 481; 11–12, 698
R.P.P.: 1, 52; 4, 243; 5, 309; 7, 408; 8, 482; 11–12, 698
R.S.C.: 4, 243; 8, 481; 11–12, 697
R.P.U.: 1, 51; 6, 354; 8, 482
R.P.B.: 1, 51; 4, 243
R.D.G.: 1, 51; 7, 409
R. Indonezia 8, 482
India 6, 358; 11–12, 699
R.S.F. Iugoslavia 1, 52; 4, 242; 6, 358; 8, 481

Tableta T (marcă de fabrică) 5, 304; 6, 363
Tablete retard (medicamente) 4, 205
Taler de granulare (amonizare superfosfat) 3, 130
Taler de granulare (dimensionare) 3, 141
Telur (extragere) 3, 164
Termodifuzie (coloană de) 8, 475
Termodinamica pirolizei 3, 123
Termostatare (reactoare ind. chimică) 1, 33
Teran (marcă de fabrică) 5, 304
Tetracianetilena (compuşi) 7, 420
Tetraclorura de titan (la obţ. polietilenei) 11–12, 623
TMA (trimetilamina) 8, 451
Toxicitate (acceleratori de vulcanizare) 7, 423
Trepanin F (marcă de fabrică) 5, 304
Tricloracetat de sodiu (ierbicid) 9, 506
Triclorsilan (sinteză) 2, 77
Triclorsilan (reducere) 2, 81
Triclorsilan (dozare) 5, 302
Trigliceride epoxidate 5, 274

Ulei de floarea-soarelui (epoxidare) 5, 276
U.S.G. (marcă de fabrică) 2, 94

Vinilici (stabilizatori pt. polimeri) 1, 13
Viscozitate (nomogramă transf.) 6, 374
Vulcanizare (diafragme pt. anvelope) 7, 391
Vulcanizare (toxicitate acceleratori) 7, 423

Wolfram (det. în oţeluri) 5, 290

Xililendiclorura (policondensare cu) 7, 388

Zinc pur (aliaje din) 8, 465
Zootehnie (mijloace chimice în) 5, 257

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

Utilizarea unor materii prime bune

— o premisă pentru obținerea produselor finite de calitate superioară.

Vă oferim:

Dizolvant B 17

Dizolvant B 18

Agenți de solubilizare și diluare pentru industria lacurilor și adezivilor

Acetat de metil

Dizolvant cu punct de fierbere scăzut pentru industria lacurilor și adezivilor

Acetat de hexil

Dizolvant cu punct de fierbere ridicat pentru industria lacurilor

Hexantriol tehnic

Octandiol tehnic

Materii prime pentru plastifianți și lacuri pe bază de rășini sintetice

Hexalal A

Materie primă pentru scopuri speciale în industria lacurilor

La cerere vă stăm la dispoziție cu prospecte detaliate.

Informații de export se obțin prin:

Deutscher Innen- und Aussenhandel
Chemie
Berlin C2
Georgenkirchplatz 6—12
Telefon: 51.05.41
Adresa telegrafică: Diachem
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA · SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG · DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

Muncitori, tehnicieni, ingineri

Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorli de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

EDITURA TEHNICĂ
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI

VEB LEIPZIGER ARZNEIMITTELWERK

PRODUCE:

Specialități farmaceutice, în special fitoterapeutice
Preparate cardiace
Preparate spasmolitice
Preparate tonice
Produse igienico-sanitare
Tablete de apă oxigenată

Preparate dentare
Medicamente dentare
Cimentări dentare
Materiale dentare
Auxiliari dentari
Preparate pentru tehnica de turnare a modelelor de oțel
Preparate pentru igiena bucală
Fluorete pentru profilaxia în masă a cariilor dentare

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 apariție lunară
PETROL ȘI GAZE	LEI 100 apariție lunară
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 100 apariție lunară
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 apariție trimestrială

REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

Cuprins

M. FLORESCU 1—12 Tendințe în dezvoltarea producției și utilizării îngrășămintelor chimice

I. VELEA, T. WEXLER și D. CORNILESCU 13—16 O nouă clasă de stabilizatori pentru polimeri vinilici pe bază de compuși ai borului. Nota I. Compuși pe bază de bor, plumb și calciu

GH. MACAVEI 17—22 Considerații asupra procesului de aglomerare a minereurilor. Nota I. Productivitatea aparatelor de aglomerare. Viteza de aglomerare

A. CONSTANTINIDE, D. ARIZAN și P. ADRIAN 23—27 Folosirea radioizotopilor în tehnologia chimico-farmaceutică la obținerea acidului glutamic din cazeină

H. SANIELEVICI, L. FLORU și M. CIBU 28—32 Contribuții la obținerea acidului benzidindiglicoolic

N. PETRESCU 33—36 O metodă simplă pentru termostatarea unor reactoare din industria chimică

LABORATOR

H. GUNESCH, J. BRANDSCH, J. HEITZ, A. BOTEIU și A. LÖFFLER 36—39 Determinarea aldehidei crotonice din acetatul de vinil monomer și despre efectul ei în procesul de polimerizare în emulsie

H. CĂLDĂRARU 39—41 Analiza spectrochimică a indiului de înaltă puritate

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

G. STĂNESCU 42—45 Cercetarea polimerilor cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu

PROTECȚIA MUNCII

46—47

SCURTE COMUNICĂRI

C. RUSSU, V. PELLONI, și M. STERESCU 48 Contribuții la studiul conservării soluțiilor injectabile de novocaină 8%

C. RUSSU și I. CRUCEANU 48—49 Contribuții la studiul identificării unor corticosteroizi în lumina Wood

R. VASILIEV și M. MANGU 49 Dozarea acidului lactobionic

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU și E. CUCIUREANU 49—50 Studiul amperometric al reacției de adiție a bromului la dubla legătură exemplificat cu dozarea Phanodormului și Evipanului sodic

H. BERAL, L. MUREA, B. WERMESCHER, M. MADGEARU și E. CUCIUREANU 50 Studiul condițiilor de titrare amperometrică a unor sulfonamide cu soluție de nitrit de sodiu

INFORMAȚII ECONOMICE

51—52

CRONICA

52—53

INVENȚII

53

DOCUMENTARE

54—57

RECENZII

58—64

COMITETUL DE REDACȚIE

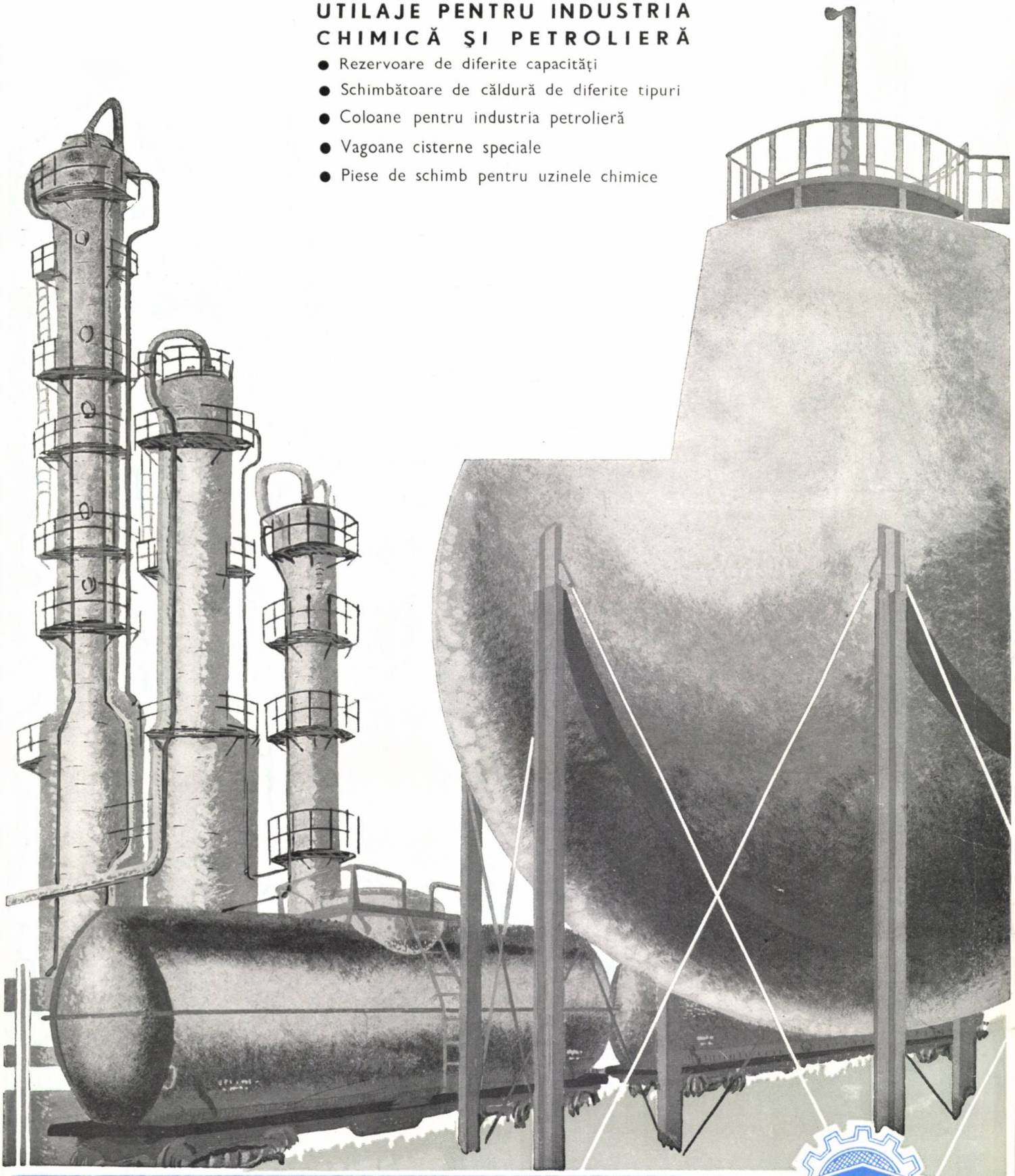
Ing. **dr. I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D.Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzinele de produse sodice-Govora.

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

123A

М. ФЛОРЕСКУ: **Тенденции в развитии производства и использования химических удобрений.**

Вкратце освещается современная стадия производства и использования химических удобрений в мировом масштабе.

Рассматриваются развитие и дальнейшие перспективы производства химических удобрений в Румынской Народной Республике, а также критерии лежащие в основе их определения.

В результате исследований и практических результатов, полученных на производстве, подчеркивается рост сельскохозяйственного производства по видам почвы и удобрения и наиболее эффективное соотношение между тремя основными элементами: азот, фосфор и калий. Вместе с тем отмечается, с приведением примеров, высокая степень экономической эффективности крупнотоннажных установок.

Rev. Chim. 14, 1, p. 1
Д.К. 631.813/.82

И. ВЕЛЯ, Т. ВЕКСЛЕР и Д. КОРНИЛЕСКУ: **Новый класс стабилизаторов для виниловых полимеров на основе борных соединений. Заметка I. Борные, свинцовые и кальциевые соединения.**

В целях термической стабилизиации полихлорвинила были предприняты исследования новой группы продуктов на основе синергетических борных соединений. Смеси полученные с этими борными соединениями со свинцом и кальцием, характеризуются хорощими свойствами текучести, низкой температурой обработки, соответственно пластификации, удовлетворительными электрическими характеристиками и светостойкостью.

Rev. Chim. 14, 1, p. 13
Д.К. 678.742: 66.022.37: 546.273

Г. МАКАВЕЙ: **О процессе агломерирования руды. Заметка I. Производительность агломерационных аппаратов. Скорость агломерирования.**

В статье установлено математическое выражение скорости агломерирования, причем указывается ее зависимость от водопроницаемости шихты, подвергаемой агломерированию. Предлагается схема подготовки шихты для агломерирования, для существующей установки. Эта схема может быть распространена и на другие пирометаллургические процессы, включающие агломерирование в технологическую схему.

Rev. Chim. 14, 1, p. 17
Д.К. 669.046: 622.7

А. КОНСТАНТИНИДЕ, Б. АРИЗАН и П. АДРИАН: **Использование радиоизотопов для химико-фармацевтической технологии при получении глютаминовой кислоты из казеина.**

Синтезирована 5—^{14}С-глютаминовая кислота, исходя из этиленхлоргидрина и цианистого калия — ^{14}С. С помощью меченого вещества проконтролирована эффективность операций технологического процесса приготовления глютаминовой кислоты посредством гидролиза казеина.

Установлено, что примерно 40% существующей в гидролизате глютаминовой кислоты остается в материнских растворах от фильтрации сырой и чистой глютаминовой кислоты, вследствие того, что глютаминовая кислота образует с хлористым натрием легко растворимые молекулярные соединения.

Вносятся предложения по усовершенствованию технологического процесса получения глютаминовой кислоты с помощью гидролиза казеина.

Rev. Chim. 14, 1, p. 23
Д.К. 547.466.2: 546.26: 539.14

Содержание

М. ФЛОРЕСКУ, **Тенденции в развитии производства и использования удобрений** 1
И. ВЕЛЯ, Т. ВЕКСЛЕР и Д. КОРНИЛЕСКУ, **Новый класс стабилизаторов для виниловых полимеров на основе борных соединений.** Заметка I. **Борные свинцовые и кальциевые соединения** 13
Г. МАКАВЕЙ, **О процессе агломерирования руды.** Заметка I. **Производительность агломерационных аппаратов. Скорость агломерирования** 17
А. КОНСТАНТИНИДЕ, В. АРИЗАН и П. АДРИАН, **Применение радиоизотопов в химико-фармацевтической технологии при получении глютаминовой кислоты из казеина.** 23
Х. САНИЕЛЕВИЧ, Л. ФЛОРУ и М. ЧИБУ, **К вопросу получения бензидиндигликолевой кислоты** 28
Н. ПЕТРЕСКУ, **Простой метод термостатирования некоторых реакторов, применяемых в химической промышленности** 33

ЛАБОРАТОРИЯ

Х. ГУНЕШ, Ж. БРАНДШ, Ж. ГЕЙЦ, А. БОТЕЮ и А. ЛЕФФЛЕР, **Определение кротонового альдегида в мономерном винилацетате и его влияние в процессе эмульсионной полимеризации** 36
Х. КЭЛДЭРАРУ, **Спектрохимический анализ индия высокой чистоты** 39

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Г. СТЭНЕСКУ, **Исследование полимеров с помощью инфракрасной спектроскопии** 42

ОХРАНА ТРУДА 46

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. РУССУ, В. ПЕЛЛОНИ и М. СТЕРЕСКУ, **К вопросу изучения хранения 8% растворов новокаина для впрыскивания** 48
К. РУССУ и И. КРУЧАНУ, **К вопросу изучения определения ряда кортикостероидов с помощью трубки Вуда.** 48
Р. ВАСИЛЬЕВ и М. МАНГУ, **Определение лактобионовой кислоты.** 49
Х. БЕРАЛ, Б. ВЕРМЕШЕР, Л. МУРЯ, М. МАДЖАРУ и Е. КУЧЕРЯНУ, **Амперометрическое изучение реакции присоединения брома к двойной связи, применительно к определению фанодорма и эвипана** 49
Х. БЕРАЛ, Л. МУРЯ, Б. ВЕРМЕШЕР, М. МАДЖАРУ и Е. КРУЧАНУ, **Изучение условий амперометрического титрования ряда сульфонамидов раствором нитрита натрия** 50

ХРОНИКА 52
ДОКУМЕНТАЦИЯ 54
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 58

Х. Саниелевич, Л. Флору и М. Чибу: **К вопросу получения бензидиндигликолевой кислоты.**

В результате проведенных работ установлены оптимальные условия для получения двукалиевой соли бензидиндигликолевой кислоты, исходя из о-нитрофенола. Во всех трех стадиях процесса полученные результаты превосходят указанные в литературе по специальности.

Упрощение фаз, полученный выход и степень чистоты конечного продукта обосновывают рекомендацию перевода процесса на опытной и промышленной установке по этому способу с целью последующего получения устойчивых красителей.

Rev. Chim. 14, 1, p. 28
Д.К. 547.472.2 : 547.625

Н. Петреску: **Несложный метод термостатирования реакторов в химической промышленности.**

В настоящей статье освещается простой метод термостатирования реакторов, работающих в весьма узких температурных пределах и к которым предъявляются требования обусловливающие возможность изменения «на ходу» интервала температурного режима, примерно до 250—300°С.

Преимущества этого метода термостатирования перед обычным способом состоят в следующем:

— осуществляется автоматическая регулировка температуры в реакторе, без использования специальной регулировочной аппаратуры;

— перенос тепла улучшается как в реакторе , так и во вне шнем холодильнике;

— исключается необходимость в циркуляционном насосе для термостатирующего агента и, следовательно, расход энергии, потребляемой этим насосом.

Rev. Chim. 14, 1, p. 32
Д.К. 662.927 : 66.046.1 : 66.05

Х. Гунеш, Ж. Брандш, Ж. Гейц, А. Ботею и А. Лефлер: **Определение кротонового альдегида в мономерном винилацетате и его влияние в процессе эмульсионной полимеризации.**

В настоящей работе описываются три метода анализа кротональдегида в мономерном винилацетате: хроматографический в паровой фазе, на бумаге и полярографический. Во второй части статьи приводится ряд замечаний в связи с эффектом кротональдегида на активность мономера.

Rev. Chim. 14, 1, p. 35
Д.К. 547.381 : 678.744 : 547.323.2

Х. Кэлдэрару: **Спектрохимический анализ индия высокой частоты.**

Разработан спектрохимический метод анализа 10 примесей имеющихся в металлическом индии, применяемом в производстве полупроводников. Метод основанный на химическом концентрировании примесей, с последующим спектрографированием концентрата отличается повышенной чувствительностью по сравнению с существующими способами (между $1 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-7}$%.

Rev. Chim. 14, 1, p. 39
Д.К. 546.682 : 545.82

Г. Стэнеску: **Исследование полимеров с помощью инфракрасной спектроскопии.**

В статье освещаются возможности инфракрасной спектроскопии применительно к исследованию физической структуры и определению химического состава высокополимеров. Вкратце описывается механизм интерпретации спектра и приводятся несколько областей применения инфракрасной спектроскопии при обычном анализе полимеров.

Rev. Chim. 14, 1, p. 42
Д.К. 678 : 545.82

К. Бутту, В. Пеллони и М. Стереску: **К вопросу изучения консервирования 8% новокаиновых растворов для впрыскиваний.**

С помощью электрофореза на бумаге авторы изучали возможные продукты гидролиза и разложения в ряде рецептур по приготовлению 8% новокаиновых растворов. Единственными растворами, в которых не установлено присутствие гидролиза и разложения оказались те, которые были приготовлены непосредственно из вещества введенного в ампулы, без добавления других ингредиентов.

Rev. Chim. 14, 1, p. 48
Д.К. 615.45 : 547.582.4 : 545.3.537

К. Руссу, И. Кручану: **К вопросу изучения определения ряда кортикостероидов в свете Вуда.**

Применив дымящую серную кислоту (65%SO_3) в качестве неупоминаемого в литературе реактива, а также хлороформ в качестве растворителя, авторы разработали простой метод для четкой дифференциации следующих кортикостероидов: кортизон, гидрокортизон, Δ^1-дегидрокортизон (преднизолон, суперкортизол), Δ_1-дегидрокортизон (преднисон, суперкортнл) и 9-α-фторо-16-α-метилдельтакортизон (декадрон, суперпреднол).

Rev. Chim. 14, 1, p. 48
Д.К. 615.361.45

Р. Васильев и М. Мангу: **Определение лактобионовой кислоты.**

Авторы разработали метод определения лактобионовой кислоты. После высушивания при 105° С, полученный δ-лактон растворяется в воде и титруется 0,1 н. раствором едкого натрия в присутствии индикатора тимола синего. Потенциометрическая проверка подтвердила точность метода.

Rev. Chim. 14, 1, p. 49
Д.К. 547.473.3 : 545.21

Х. Берал, Б. Вермешер, Л. Муря, М. Маджару и Е. Кучуряну: **Амперометрическое изучение реакции присоединения брома к двойной связи применительно к определению фанодорма и эвипана.**

Исследовались факторы, влияющие на амперометрическое титрование с броматом калия, основанное на реакции присоединения брома к двойной связи и разработана соответствующая техника и оптимальные условия дозировки фанодорма и эвипана натрия. Погрешности равны ±0,5%

Rev. Chim. 14, 1, p. 49
Д.К. 547.854.5 : 545.3

Х. Берал, Л. Муря, Б. Вермешер, М. Маджару и Е. Кучуреану: **Изучение условий амперометрического титрования ряда сульфонамидов раствором нитрита натрия.**

Изучены факторы влияющие на амперометрическое титрование ряда сульфонамидов с $NaNO_2$, причем установлены оптимальные условия титрования для сульфатиазола, сульфаметазина, сульфагуанидина и сульфацетамида. Погрешности колеблются в пределах ±0,15 и ±0,20% для макротитрования и ± 1,7% для микротитрования сульфатиазола.

Rev. Chim. 14, 1, p. 50
Д.К. 547.269.352.1 : 547.541.521 : 545.3

M. FLORESCU: **Some developmental trends in the production and utilization of chemical fertilizers.**

The evolution and present stage of the production and utilization of chemical fertilizers on a world-wide scale is briefly outlined. Particular attention is paid to the actual development and future prospects of this type of production in the Rumanian People's Republic as well as to their estimation criteria.

Based on the studies conducted and practical results obtained, the author discusses the increase of agricultural production by types of soils and fertilizers, analysing the optimum ratio of the three basic elements: nitrogen, phosphorus and potassium. The high economic efficiency of the great production units is also emphasized.

Rev. Chim. 14, 1, p. 1
D.C. 631.813/.82

I. VELEA, T. WEXLER and D. CORNILESCU: **A new class of stabilizers for vinylic polymers based on boron compounds.** Note I. **Compounds based on boron, lead and calcium.**

In view of the thermic stabilization of vinyl polychloride some researches have been started to find a new class of products based on the synergetic compounds of boron. The mixtures obtained from these compounds of boron with lead and calcium provide good flowing properties as well as the reduction of plastifying temperature, good electrical characteristics and light stability.

Rev. Chim. 14, 1, p. 13
D.C. 678.742: 66.022.37: 546.273

GH. MACAVEI: **Some considerations on the ore agglutination process.** Note I. **Productivity of agglutination apparatus. The agglutination speed.**

A mathematical expression of the agglutination speed has been established, emphasizing its dependence upon the permeability of the charge subject to agglutination. A scheme is suggested for the preparation of charges prior to agglutination. This scheme concerns an existing installation being also valuable for other pyrometallurgical processes involving agglutination in their technological flowsheet.

Rev. Cim. 14, 1, p. 17
D.C. 669.046: 622.7

A. CONSTANTINIDE, D. ARIZAN and P. ADRIAN: **The use of radioisotopes in the pharmaceutical industry to obtain glutamic acid from casein.**

The glutamic —5—^{14}C-acid was synthesized starting from ethylenechlorhydrine and potassium cyanide —^{14}C. The marked substance was used to control the effectiveness of each operation involved by the preparation technology of glutamic acid by casein hydrolysis.

It was ascertained that about 40% of the glutamic acid found in the hydrolysate remains in mother liquors from the filtration of the crude and pure glutamic acid as this acid forms readily soluble molecular combinations with sodium chloride.

Some suggestions are made for improving the technological process involved by the preparation of glutamic acid by means of casein hydrolysis.

Rev. Chim. 14, 1, p. 23
D.C. 547.466.2: 546.26: 539.14

H. SANIELEVICI, L. FLORU and M. CIBU: **A contribution to the obtention of the bezidinediglycoolic acid.**

As a result of tests carried out, the optimum conditions were established for the obtention of the dipotassic salt of the benzidinediglycoolic acid starting from *o*-nitrophenol. The results obtained during the three stages of this process were

Contents

M. FLORESCU, Some developmental trends in the production and utilization of chemical fertilizers 1

I. VELEA, T. WEXLER and D. CORNILESCU, A new class of stabilizers for vinylic polymers based on boron compounds. Note I. Compounds based on boron, lead and calcium 13

GH. MACAVEI, Some considerations concerning on the ore agglutination process. Note I. Productivity of agglutination apparatus. Agglutination speed 17

A. CONSTANTINIDE, D. ARIZAN and P. ADRIAN, The use of radioisotopes in the pharmaceutical technology to obtain glutamic acid from casein 23

H. SANIELEVICI, L. FLORU and M. CIBU, A contribution to the obtention of the benzidinediglycoolic acid 28

N. PETRESCU, An easy method for the thermostating of some reactors in the chemical industry 33

LABORATORY

H. GUNESCH, J. BRANDSCH, J. HEITZ, A. BOTEIU and A. LÖFFLER, The determination of the crotonic aldehyde from the monomer vinyl acetate and its effect on the emulsion polymerization process 36

H. CĂLDĂRARU, The spectrochemical analysis of high-purity indium 39

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

G. STĂNESCU, The investigation of polymers by means of infrared spectroscopy 42

LABOUR PROTECTION 46

BRIEF REPORTS

C. RUSSU, V. PELLONI and M. STERESCU, A contribution to studies concerning the conservation of injectable 48% novocaine solutions 48

C. RUSSU and I. CRUCEANU, A contribution to studies concerning the identification of some corticosteroides in the Wood light 48

R. VASILIEV and M. MANGU, Determination of lactobionic acid 49

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU and E. CUCEREANU, The ampermetric study of the addition reaction of bromine to double bonds illustrated by the determination of phanodorm and evipane 49

H. BERAL, L. MUREA, B. WERMESCHER, M. MADGEARU and E. CUCEREANU, Studying the ampermetric titration conditions of certain sulphonamides with sodium nitrate solution 50

ECONOMICAL INFORMATIONS 51

CHRONICLE 52

DOCUMENTATION 54

REVIEWS 58

superior to those found in the speciality literature.

Simplicity of the stages, yields obtained and purity of the final product are the main arguments suggesting the application of the process described within pilot and industrial plants for the subsequent obtention of lasting dyestuffs.

Rev. Chim. 14, 1, p. 28
D.C. 547.472.2 : 547.625

N. PETRESCU: **An easy method for the thermostating of some reactors in the chemical industry.**

The paper describes an easy method for the thermostating of reactors working within extremely narrow temperature limits therefore requiring the possibility of shifting "on the fly" the interval of working temperatures up to about 250—300°C.

The advantages of this thermostating method as compared to the usual one are the following:

— the automatic adjustment of temperatures in the reactor is achieved without any special regulating devices;

— the caloric transport is improved both in the reactor and outer cooler;

— the thermostatic agent circulation pump is supressed as well as the power consumption formerly required.

Rev. Chim. 14, 1, p. 33
D.C. 662.927 : 66.046.1 : 66.05

H. GUNESCH, J. BRANDSCH, J. HEITZ, A. BOTEIU and A. LÖFFLER: **The determination of the crotonic aldehyde from the monomer vinyl acetate and its effect on the emulsion polymerisation process.**

This paper describes three analysis methods of crotonaldehyde from the monomer vinyl acetate: by vapour and paper chromatography and polarography. Some observations are made in the 2-nd part of the paper concerning the effects of crotonaldehyde on the monomer activity.

Rev. Chim. 14, 1, p. 35
RC. 547.381 : 678.744 : 547.323.2

H. CĂLDĂRARU: **The spectrochemical analysis of high-purity indium.**

A spectrochemical analysis method has been elaborated for the analysis of lo impurities found in the metallic indium intended for the semiconductor industry. This method based on a chemical concentration of the impurities followed by the spectrography of the concentrate presents a higher sensitivity as compared to other existing methods (ranging from $1 \cdot 10^{-1}$ to $3 \cdot 10^{-7}\%$).

Rev. Chim. 14, 1, p. 39
D.C. 546.682 : 545.82

G. STĂNESCU: **The investigation of polymers by means of infrared spectroscopy.**

This paper describes the possibilities offered by infrared spectroscopy in examinating the physical structure and determining the chemical composition of high polymers.

The way of interpreting a spectrum is pointed out and a description is given of several applications of infrared spectroscopy in the current analysis of some polymers.

Rev. Chim. 14, 1, p. 42
D.C. 678 : 545.82

C. RUSSU, V. PELLONI and M. STERESCU: **A contribution to studies concerning the conservation of injectable 8% novocaine solutions.**

The authors followed by means of paper electrophoresis the eventual hydrolysis and decomposition products in a series of preparation formulae of 8% novocain solutions. The only solutions that did not present hydrolysis or decomposition products were those prepared directly from the substance vialled as such, without adding any ingredients.

Rev. Chin. 14, 1, p. 48
D.C. 615.45 : 547.582.4 : 545.3.537

C. RUSSU and I. CRUCEANU: **Identifying some corticosteroids by means of the Wood light.**

By using the fumans sulphuric acid (65% SO_3) as a reactive not indicated so far by the literature and chloroform as a solvent, the authors have elaborated a simple technique for the net differentiation of the following corticosteroids: cortison, hydrocortison, Δ^1-dehydrocortison (prednisolon, supercortisol), Δ^1-dehydrocortison (prednison, supercortil), and 9-α-fluoro-16-α-metyldeltacortison (decadron, superprednol).

Rev. Chim. 14, 1, p. 48
D.C. 615.361.45

R. VASILIEV and M. MANGU: **Determination of the lactobionic acid.**

The authors have drawn up a method for the determination of the lactobionic acid. After being dried at 105°C, the δ-lactone obtained is dissolved in water and titrated with a 0,10 *n* sodium hydroxide solution in the presence of a thymol blue indicator. The accuracy of the method has been potentiometrically checked.

Rev. Chim. 14, 1, p. 49
D.C. 547.473.3 : 545.3

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU and E. CUCIUREANU: **The ampermetric study of the addition reaction of bromine to double bonds illustrated by the determination of phanodorm and evipane.**

The factors affecting the ampermetric titration with potassium bromate based on the bromine addition reaction to the double bond were studied and the working procedure and optimum conditions for the determination of phanodorm and sodic evipane established. The errors did not exceed ± 5%.

Rev. Chim. 14, 1, p. 49
D.C. 547.854.5 : 545.3

H. BERAL, L. MUREA, B. WERMESCHER, M. MADGEARU and E. CUCIUREANU: **Studying the ampermetric titration conditions of certain sulphonamides with sodium nitrate solution.**

The factors affecting the ampermetric titration of some sulphonamides with $NaNO_2$ were studied and the optimum titration conditions established for sulphathiasol, sulphametasine, sulphaguanidine and sulphacetamine. The errors range between ±0,15 and ±0,20% for macrotitrations and ±1,7% for the microtitration of sulphathiasol.

Rev. Chim. 14, 1, p. 50
D.C. 547.269.352.1 : 547.541.521 : 545.3

M. FLORESCU, Tendences dans le développement de la production et l'application des engrais chimiques 1

I. VELEA, T. WEXLER et D. CORNILESCU, Une nouvelle classe de stabilisateurs à base de composés de bore pour les polymères vinyliques. Ière notice. Composés de bore, plomb et calcium 13

GH. MACAVEI, Considérations sur le procès d'agglomération des minérais. Ière notice. La productivité des appareils d'agglomération. La vitesse d'agglomération 17

A. CONSTANTINIDE, D. ARIZAN et P. ADRIAN, L'utilisation des radioisotopes dans la technologie chimique pharmacéutique pour l'obtention de l'acide glutamique à partir de la caséïne .. 23

H. SANIELEVICI, L. FLORU et M. CIBU, Contributions à l'obtention de l'acide benzidine-diglycoolique 28

N. PETRESCU, Une méthode simple pour le thermostatisation de certains réacteurs dans l'industrie chimique 33

LABORATOIRE

H. GUNESCH, J. BRANDSCH, J. HEITZ, A. BOTEIU et A. LÖFFLER, Le dosage de l'aldéhyde crotonique dans l'acétate de vinyl monomère et l'effet de celle-ci dans le procès de polymérisation en émulsion 36

H. CĂLDĂRARU, L'analyse spéctrochimique de l'indium de haute pureté 39

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

G. STĂNESCU, L'étude des polymères à l'aide de la spéctroscopie en infrarouge 42

PROTÉCTION DU TRAVAIL 46

BRÉVES COMMUNICATIONS

C. RUSSU, V. PELLONI et M. STERESCU, Contributions à l'étude du conservage des solutions injéctables de novocaïne 8% 48

C. RUSSU et I. CRUCEANU, Contributions à l'étude d'identification de certains corticostéroïdes dans la lumière Wood. 48

R. VASILIEV et M. MANGU, Le dosage de l'acide lactobionique 49

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU et E. CUCEREANU, L'étude ampérométrique de la reaction d'addition du brome à la double liaison sur l'éxemple du dosage du Phanodorm et de l'Evipan 49

H. BERAL, L. MUREA, B. WERMESCHER, M. MADGEARU et E. CUCEREANU, L'étude des conditions de titration ampérométrique de certains sulfonamides avec une solution de nitrate d'argent 50

INFORMATIONS ECONOMIQUES 51

CHRONIQUE 52

DOCUMENTATION 54

RÉCENSIONS 58

Sommaire

M. FLORESCU, Entwicklungsrichtungen in der Produktion und Anwendung von chemischen Düngemitteln 1

I. VELEA, T. WEXLER und D. CORNILESCU, Eine neue Klasse von Stabilisatoren auf Basis von Borverbindungen für Vinylpolymere. I-te Notiz. Bor-, Blei- und Calcium-Verbindungen .. 13

GH. MACAVEI, Betrachtungen über den Agglomerierungsprozess von Erzen. I-te Notiz. Die Leistung der Agglomerierapparate. Die Agglomeriergeschwindigkeit 17

A. CONSTANTINIDE, D. ARIZAN und P. ADRIAN, Die Verwendung von Radioisotopen in der Arzneimitteltechnologie bei der Herstellung von Glutaminsäure aus Casein 23

H. SANIELEVICI, L. FLORU und M. CIBU, Beiträge zur Herstellung der Benzidindiglykoolsäure 28

N. PETRESCU, Eine einfache Methode zur Thermostatierung einiger Reaktoren in der chemischen Industrie 33

LABORATORIUM

H. GUNESCH, J. BRANDSCH, J. HEITZ, A. BOTEIU und A. LÖFFLER, Die Bestimmung des Krotonaldehyds im monomeren Vinylacetat und dessen Wirkung im Prozess der Emulsionspolymerisation 36

H. CĂLDĂRARU, Spektrochemische Bestimmung von hochreinem Indium 39

FÜR DEN JUNGINGENIEUREN

G. STĂNESCU, Die Untersuchung von Polymeren durch IR-Spektroskopie 42

ARBEITSSCHUTZ 46

KURZBERICHTE

C. RUSSU, V. PELLONI und M. STERESCU, Beiträge zum Studium der Konservierung von Novocain-Einspritzlösungen 8% 48

C. RUSSU und I. CRUCEANU, Beiträge zum Studium des Nachweises einiger Corticosteroiden im Licht Wood 48

R. VASILIEV und M. MANGU, Die Bestimmung der Laktobionsäure 49

H. BERAL, B. WERMESCHER, L. MUREA, M. MADGEARU und E. CUCEREANU, Das amperometrische Studium der Additionsreaktion von Brom an die Doppelbindung am Beispiel der Bestimmung von Phanodorm und Evipan 49

H. BERAL, L. MUREA, B. WERMESCHER, M. MADGEARU und E. CUCEREANU, Studium der amperometrischen Titration einiger Sulphonamiden mit Silbernitratlösung 50

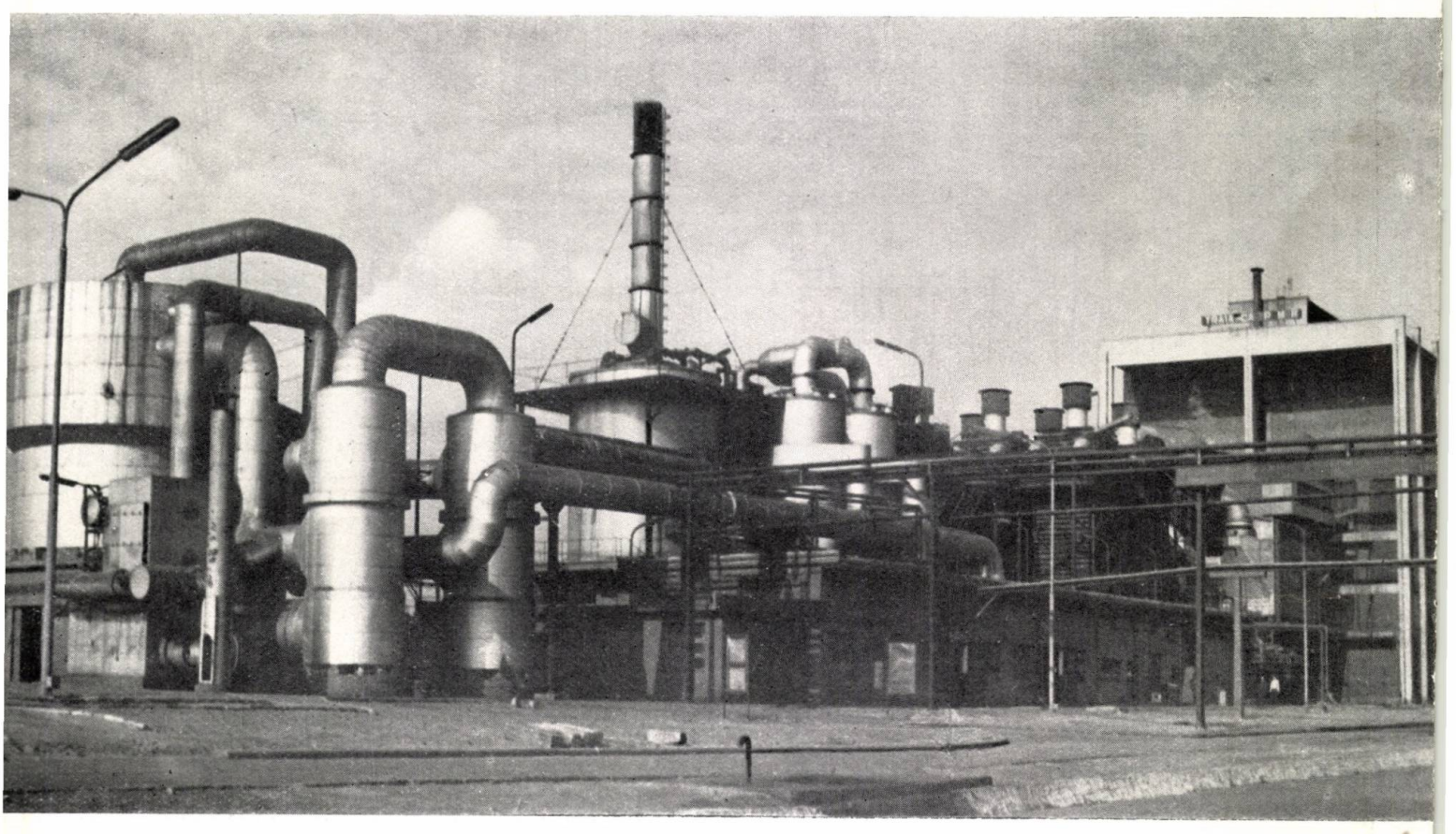
WIRTSCAFTLICHE INFORMATIONEN 51

CHRONIK 52

DOKUMENTIERUNG 54

BUCHBESPRECHUNGEN 58

Inhalt



Uzinele de superfosfat și acid sulfuric Năvodari — noua linie de acid sulfuric.

TENDINȚE ÎN DEZVOLTAREA PRODUCȚIEI ȘI UTILIZĂRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE

J 10454/63

M. Florescu

Ministru al Industriei Petrolului și Chimiei

NECESITĂȚILE mereu crescînde în produse agroalimentare au creat condițiile pentru creșterea productivității terenurilor arabile, pentru trecerea de la agricultura extensivă la cea intensivă. Agrotehnica modernă s-a dezvoltat prin introducerea mecanizării, a semințelor selecționate, a îngrășămintelor, insectofungicidelor, ierbicidelor, microelementelor.

Aplicarea acestor măsuri dă rezultate optime prin organizarea unor mari gospodării agricole și profilarea acestora pe culturi specifice condițiilor pedoclimatice.

Dintre toate condițiile de ordin agrotehnic, rezultatele cele mai eficiente în creșterea recoltelor la hectar se obțin prin introducerea și folosirea la un nivel corespunzător a îngrășămintelor chimice.

Utilizarea îngrășămintelor chimice a intrat în practica agriculturii de aproape un secol. Rezultatele obținute în creșterea recoltelor prin folosirea mijloacelor chimice constituie baza dezvoltării producției de îngrășăminte, care a devenit o importantă ramură a industriei chimice.

Eficiența economică a folosirii mijloacelor de chimizare a agriculturii rezultă în primul rînd din utilizarea rațională a tipurilor de îngrășăminte.

Utilizarea îngrășămintelor chimice s-a extins în agricultură datorită rezultatelor practice obținute în creșterea recoltelor. Alegerea sortimentelor și cantităților utilizate era rezultatul folosirii îngrășămintelor în mod empiric, fără a avea la bază o analiză științifică a condițiilor de utilizare și obținere a unei eficiențe economice maxime. Numai în puține țări cu o practică mai îndelungată în folosirea îngrășămintelor se urmărește în ultimii ani stabilirea unui raport calitativ și cantitativ cît mai corespunzător unei eficacități optime. În majoritatea țărilor consumatoare de îngrășăminte, raportul de utilizare a celor trei elemente active de bază: azot, fosfor, potasiu, nu se realizează în mod științific. Această situație se reflectă în faptul că pe țări raportul de utilizare a celor trei elemente de bază din îngrășămintele chimice se realizează extrem de diferențiat.

În campaniile agricole din ultimii ani, pe scară mondială raportul de utilizare $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ a fost cel prezentat în tabela 1.

Aceste valori reprezintă media rezultată din însumarea cantităților de îngrășăminte folosite de fiecare țară în parte și ale căror consumuri diferă de la o țară la alta, de la un continent la altul.

Tabela 1 [1, 2, 3, 4]

Anul	N_2	P_2O_5	K_2O
1948/1949	1	1,46	0,98
1954/1955	1	1,2	1,03
1955/1956	1	1,18	1,03
1956/1957	1	1,13	0,98
1957/1958	1	1,08	0,94
1958/1959	1	1,04	0,9
1959/1960	1	1,03	0,9
1960/1961	1	0,98	0,84

În unele țări capitaliste, în campania agricolă 1959/1960, raportul $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ a fost cel prezentat în tabela 2.

Această diferențiere în utilizarea tipurilor de îngrășăminte este determinată nu numai de elemente specifice de ordin agricol, ci și de condițiile istorice ale dezvoltării acestor țări, de gradul de industrializare și, în general, de nivelul economic național. În țările capitaliste dezvoltate, utilizarea îngrășămintelor se face în special pe marile latifundii, micii producători neavînd mijloacele materiale pentru utilizarea lor. În aceste condiții, marile exploatări capitaliste din agricultură acaparează terenurile agricole ale micilor producători, care măresc astfel rîndurile țărănimii sărăcite fără pămînt, ale proletariatului agricol. Creșterea producției agricole se face în condițiile sărăcirii maselor țărănești, a țăranilor cu pămînt puțin, ale îmbogățirii latifundiarilor și capitaliștilor. În țările coloniale și dependente, utilizarea este redusă și anarhică, determinată de: interesele de plasare a producției unor monopoluri chimice; realizarea unor cîștiguri uriașe de către trusturile capitaliste; dezvoltarea monoculturilor pe suprafețe care cuprind țări întregi coloniale; starea de înapoiere și sărăcie a maselor țărănești. Această stare de lucruri apare și mai evidentă, dacă se examinează situația utilizării îngrășămintelor chimice pe continente.

În campania agricolă 1959—1960, consumul $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ a fost, pe continente, cel arătat în tabela 3.

Tabela 2 [4]

Țara	N_2	P_2O_5	K_2O
Anglia	1	0,91	0,96
Austria	1	1,88	1,85
Chile	1	1,06	0,08
Elveția	1	2,90	2,67
Franța	1	1,55	1,32
R. F. Germană	1	0,75	1,72
Italia	1	1,14	0,31
India	1	0,13	0,07
Japonia	1	0,65	0,80
Olanda	1	0,50	0,62
S.U.A.	1	0,92	0,75

Această tabelă arată în mod evident disproporția în consumul de îngrășăminte chimice și în special situația mai mult decît precară în continentele dominate de țări slab dezvoltate din lumea capitalistă. În același timp din tabela 4 se constată că raportul de consum $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ între continente este extrem de diferențiat și cu totul anormal în America de Sud, Asia, Africa și Australia.

Aceste diferențe pe continente apar și mai izbitoare dacă se calculează cantitatea de îngrășăminte repartizate pe un hectar agricol și arabil din suprafața totală a continentelor sau pe locuitor (tabela 5).

Consumul pe fiecare locuitor arată cît de mare este diferența în utilizarea îngrășămintelor în continentele dominate de țări slab dezvoltate (Asia, Africa, America de Sud).

Producția de îngrășăminte chimice va continua să se dezvolte în ritm accelerat, datorită deficitului existent pe scară mondială. Astfel, calculînd consumul de îngrășăminte chimice pe locuitor (circa 3 miliarde locuitori și 30 milioane tone consumul total de îngrășăminte în campania 1960/1961, calculat în substanță activă), rezultă circa 10 kg. Făcînd același calcul raportat la suprafața agricolă a globului (circa 4 miliarde ha), rezultă 7,5 kg substanță activă pe hectar. Aceasta arată un consum mediu extrem de mic în raport cu consumul din țările dezvoltate. Cu toate că consumul de îngrășăminte chimice este atît de scăzut pe scară mondială, în Statele Unite producția de amoniac este mult sub capacitățile realizate. După datele furnizate de Ministerul Comerțului din S.U.A., între anii 1957 și 1962 capacitățile utilizate au fost între 70 și 80%. Această situație face ca revista americană «Chemical and Engineering News», vorbind despre creșterea continuă a capacităților de fabricație la amoniac, să scrie: «Aceasta nu va șterge definitiv prăpastia existentă între capacitate și consum». . . [7]. Este boala cronică a capitalismului. În ciuda propagandei cu privire la ajutorul dat țărilor slab dezvoltate, pentru a menține prețurile ridicate, monopolurile chimice preferă să nu utilizeze capacitățile construite, să nu livreze producția către țările slab dezvoltate. Aceasta concordă cu politica capitalismului monopolist de stat, de a înfometa popoarele din țările slab dezvoltate în scopul de a le ține la remorca imperialismului.

Tabela 3 [5]

CONSUMUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE 1959/1960 (mii t)

Continentul	N_2	P_2O_5	K_2O	Total	% din total consum mondial
Europa	3 968	4 351	4 480	12 799	51,5
America de Nord și Centrală	2 845	2 515	2 202	7 562	30,6
America de Sud	168	133	101	402	1,6
Asia	1 269	723	644	2 636	10,6
Africa	230	232	91	553	2,2
Australia	33	736	74	843	3,5

Tabela 4 [4, 5]

	1959/1960			1960/1961		
Mondial	1	1,02	0,9	1	0,98	0,84
din care:						
Europa	1	1,1	1,1	1	1,04	1,06
America de Nord și Centrală	1	0,9	0,8	1	0,94	0,76
America de Sud	1	0,78	0,6	1	0,53	0,53
Asia	1	0,57	0,5	1	0,47	0,40
Africa	1	1	0,39	1	2,32	0,75
Australia	1	22	2,3	1	26,6	3,33

Eliberarea popoarelor de sub jugul dominației imperialiste creează condițiile dezvoltării impetuoase a economiei lor naționale. Țările care au cîștigat independența politică și economică tind spre un consum și o producție de îngrășăminte chimice corespunzătoare cu nevoile creșterii producției agricole și ale creșterii nivelului de trai al populației.

În țările socialiste, industria de îngrășăminte se dezvoltă în ritm rapid.

Programul Partidului Comunist al Uniunii Sovietice prevede dezvoltarea accelerată a industriei de îngrășăminte chimice. În anul 1961, industria chimică sovietică a produs 15,3 milioane tone îngrășăminte chimice, calculate în unități convenționale. În 1970, pe baza programului stabilit, această producție va fi de 77 milioane tone, iar în 1980 se prevede o producție de 125—135 milioane tone [8].

Această producție va fi mai mare decît producția mondială de îngrășăminte chimice realizată în ultimii ani.

S. I. Volfkovici arată că, din experiența acumulată în Uniunea Sovietică, creșterea recoltelor se obține în proporție de 50% datorită îngrășămintelor chimice și în proporție de 50% datorită altor măsuri agrotehnice, și îndeosebi prelucrării mecanice a solului, folosirii semințelor selecționate și protecției chimice a plantelor împotriva dăunătorilor.

În țările socialiste europene, raportul de utilizare a îngrășămintelor chimice se prezintă ca în tabela 6.

După cum se poate constata din tabela 6, în aceste țări se manifestă tendința stabilirii unui raport echilibrat de utilizare. Planurile de dezvoltare a economiei din țările socialiste vor rezolva pe baze științifice producția și utilizarea rațională a îngrășămintelor chimice.

Tabela 5 [4]

Continentul	Consum de îngrășăminte, kg		
	suprafața, ha		pe locuitor
	agricolă	arabilă	
Europa	55,3	83,0	21,8
America de Nord	14,8	33,4	37,8
America de Sud	2,3	10,2	5,1
Asia	5,7	10,3	2,1
Africa	0,6	2,2	2,1
Australia-Oceania	2,0	33,2	57,6

Raportul care exprimă utilizarea îngrășămintelor chimice se realizează în R.P.R. după cum se arată în tabela 7.

În R.P.R., ca în toate celelalte țări socialiste, raportul se apropie de media folosită în ansamblul agriculturii mondiale și, îndeosebi, media realizată în Europa și America de Nord.

În ultima vreme, în toate țările producătoare și consumatoare de îngrășăminte minerale se manifestă tendința de a se mări procentul utilizării îngrășămintelor cu azot.

Urmărind producția mondială în ultimii zece ani, se constată o creștere mai accelerată la producția îngrășămintelor cu azot, decît la producția îngrășămintelor cu fosfor și potasiu.

Dacă în anii 1948/1949 ordinea de utilizare cantitativă a îngrășămintelor a fost: fosfor: azot: potasiu, în campania agricolă 1960/1961 această ordine s-a schimbat și a devenit: azot: fosfor: potasiu. Creșterea producției de îngrășăminte chimice între anii 1948/1949

Tabela 6

Țara	1960			1965 (plan)		
	N_2	P_2O_5	K_2O	N_2	P_2O_5	K_2O
R. P. Bulgaria	1	0,7	0,07	1	0,9	0,02
R. S. Cehoslovacă	1	0,98	1,41	1	1,1	1,4
R. D. Germană	1	0,94	2,0	1	1,0	1,84
U.R.S.S.	1	1,5	1,0	1	1,3	1,0
R. P. Ungară	1	0,9	0,36	1	0,78	0,5

Tabela 7

Anul	N_2	P_2O_5	K_2O
1960	1	3,09	0,18
1962	1	1,56	0,2
1965	1	0,8	0,3

și 1960/1961 a fost de 335% la azot, de 202% la fosfor și de 243% la potasiu; această creștere este, față de anii 1955/1956, de 73% la azot, de 43% la fosfor și de 18% la potasiu.

Evoluția utilizării îngrășămintelor chimice în S.U.A. arată creșterea continuă a utilizării azotului în raport cu aceea a fosforului și potasiului. În această țară există o experiență îndelungată în folosirea îngrășămintelor chimice, și raportul în utilizare a celor trei elemente active din îngrășămintele chimice a evoluat pe baza rezultatelor practice obținute în creșterea producției agricole.

Creșterea mai rapidă a utilizării îngrășămintelor cu azot a fost determinată de rezultatele obținute în creșterea recoltelor. La porumb, utilizarea azotului permite rădăcinilor să pătrundă adînc în pămînt, și prin aceasta îi dă o mare rezistență la secetă. Astfel, porumbul tratat cu îngrășăminte, într-o perioadă de precipitații reduse, a dat 5 000 kg/ha, în timp ce pe același teren netratat s-au obținut

doar 1 140 kg/ha [9]. Utilizarea îngrășămintelor cu azot a permis să se treacă la monocultura de porumb. Azotul are o mare contribuție la creșterea recoltelor de finețe. De asemenea, pășunile devin mai bogate în masă verde (proteine), ceea ce favorizează creșterea producției de carne și lapte. Astfel, în Statul Minnesota din S.U.A., utilizîndu-se 165 kg/ha azot, 31,6 kg/ha fosfați și 102 kg/ha carbonat de potasiu, s-a obținut un spor de 1 990 kg lapte la hectar, față de terenurile neîngrășate.

Datele cele mai recente indică creșterea rapidă a producției îngrășămintelor cu azot pe plan mondial.

În Republica Populară Romînă, agronomii și chimiștii care se ocupă de fabricarea și folosirea îngrășămintelor reexaminează sistematic realizarea unui raport optim al utilizării celor trei elemente de bază, determinat de caracteristicile agriculturii din țara noastră. Creșterea producției de îngrășăminte minerale se va realiza numai pe baza folosirii raționale a celor trei elemente fertilizante, și aceasta este cu

Tabela 8 [1, 2, 3, 4]

Îngrășăminte chimice	1948/1949		1955/1956		1960/1961	
	mii t	%	mii t	%	mii t	%
Îngrășăminte cu azot	3 559	29,2	6 852	32,2	11 919	38,7
Îngrășăminte cu fosfor	5 200	42,6	7 340	34,5	10 500	34,0
Îngrășăminte cu potasiu	3 450	28,2	7 100	33,3	8 400	27,3
Total	12 209	100	21 292	100	30 819	100

Tabela 9 [4, 6]

Anul	N_2	P_2O_5	K_2O
1939/1940	1	2,17	1,08
1944/1945	1	2,15	1,16
1949/1950	1	1,85	1,11
1954/1955	1	1,16	0,97
1959/1960	1	0,93	0,81
1960/1961	1	0,94	0,76

Tabela 10 [10]

PRODUCȚIA ȘI CONSUMUL MONDIAL DE ÎNGRĂȘĂMINTE AZOTOASE
(în mii t conținut de azot)

	Producție *	Consum *
1958/1959	11 361	11 227
1959/1960	12 160	12 249
1960/1961	13 286	13 025
1961/1962	14 303	14 128
1962/1963 (evaluare)	15 298	15 149

* Conține și produsele cu azot utilizate în scopuri industriale.

putință datorită faptului că, în țara noastră, o dată cu încheierea colectivizării agriculturii și crearea marilor gospodării agricole socialiste, colective și de stat, s-au creat condițiile aplicării eficiente a îngrășămintelor chimice.

Elementele principale care determină stabilirea raportului de utilizare a îngrășămintelor chimice (N : P : K) sînt :

— compoziția chimică a solului și, în special, a conținutului în azot hidrolizabil, fosfor mobil și potasiu schimbabil ;

— reacția solului și nevoia de amendamente pentru corectarea aciditații sau alcalinității solului ;

— determinarea texturii solului (analiza granulometrică) ;

— tipul culturilor ;

— climatul și gradul de asigurare a apei.

Pe baza analizei solurilor din țara noastră, specialiștii din agricultură au stabilit cele mai răspîndite tipuri de sol și au făcut o caracterizare a stării lor de fertilitate.

Pe baza grupării diferitelor soluri, s-a întocmit o hartă a stării de fertilitate, care servește la repartizarea îngrășămintelor și planificarea necesarului de îngrășăminte pe sortimente, pe fiecare sol în parte. În același timp, însă, stabilindu-se natura culturilor care se vor realiza pe aceste soluri, s-a determinat și cantitatea de îngrășăminte ce urmează a fi folosită.

Generalizînd rezultatele obținute de institutele de cercetări, gospodăriile de stat și gospodăriile agricole colective, organele competente ale sectorului agricol au stabilit dozele optime de utilizare a îngrășămintelor pentru culturi și tipurile de sol, așa cum rezultă din tabela 11.

Pe baza generalizării rezultatelor experimentale, folosind dozele medii recomandate, s-a stabilit producția de îngrășăminte minerale în țara noastră, în raport cu utilizarea lor. Planificarea construcției fabricilor de îngrășăminte și producția anuală vor urmări realizarea raportului :

$$N_2 : P_2O_5 : K_2O$$
$$1 : 0,6 : 0,3.$$

Fără îndoială că acest raport va suferi încă unele modificări, atunci cînd generalizarea folosirii îngrășămintelor chimice pe toate solurile și în toate regiunile țării va mai indica unele modificări datorită faptului că mai pot interveni și alte elemente decît acelea care au fost luate în considerare. Practica îndelungată a aplicării îngrășămintelor, urmărirea științifică a rezultatelor obținute îmbinate cu rezultatele obținute în experimentările executate în institutele de cercetări își vor spune cuvîntul definitiv asupra raportului de utilizare a îngrășămintelor chimice. Deoarece elementele de care s-a ținut seama sînt cele mai importante în determinarea raportului de utilizare a celor trei tipuri de îngrășăminte chimice, schimbări esențiale nu vor mai interveni.

Raportul $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ va fi diferit de la țară la țară, deoarece el reprezintă media rapoartelor care se determină pentru fiecare cultură în parte, ținînd seama de existența în compoziția solurilor a sărurilor asimilabile conținînd elementele active.

Pentru obținerea unei eficiențe economice maxime în utilizarea îngrășămintelor chimice, un rol important îl are stabilirea funcțiilor elementelor active în dezvoltarea plantelor.

Biochimia și agrochimia trebuie să stabilească rolul pe care fiecare substanță activă îl are în creșterea plantelor. În baza lucrărilor executate pînă acum, se pot trage concluzii foarte importante pentru utilizarea îngrășămintelor.

Azotul intră în compoziția aminoacizilor care stau la baza moleculelor complexe ale protidelor, acizilor nucleinici, clorofilei, alcaloizilor, precum și a unor heteroglucide și fosfatide. Substanțele de natură protidică stau la baza organismelor vegetale, și de aceasta depind creșterea și dezvoltarea plantelor.

În formarea substanțelor protidice, un rol important îl are azotul. Insuficiența azotului duce la încetinirea procesului de formare a substanțelor protidice, de care depinde creșterea plantelor. Acțiunea fiziologică a azotului este strîns legată de fazele de vegetație a plantei.

Pentru ca azotul să poată asigura funcțiile sale, este necesar ca planta să dispună de apă suficientă, precum și de alte elemente active și, îndeosebi, de fosfor și potasiu.

Fosforul este răspîndit în toate organele plantei, îndeosebi în semințe și în țesuturile de creștere. El are o mare influență atît asupra forțelor generative cît și asupra forțelor vegetative ale plantelor. Numeroase procese fermentative au loc cu participarea fosforului.

Procesul de respirație a plantei este, de asemenea, determinat de prezența fosforului.

Întregul proces de fructificare la cereale, legume și pomi fructiferi este influențat de prezența fosforului.

Fosforul are de asemenea un rol important în sinteza clorofilei, scurtează perioada de vegetație și grăbește coacerea. Prezența fosforului în primele faze ale vegetației stimulează înfrățirea la cereale și creșterea sistemului radicular.

Potasiul joacă un rol important în sinteza hidraților de carbon. El determină acumularea în plante a hidraților de carbon. Împreună cu azotul participă la sinteza substanțelor protidice, iar împreună cu fosforul participă la procesul oxidoreducerii din plante [11].

Stabilirea cît mai exactă a funcțiilor pe care le îndeplinesc în creșterea plantelor elementele active din îngrășămintele chimice va contribui la o justă utilizare a lor, la stabilirea perioadei de încorporare în sol, a formelor chimice cele mai adecvate de asimilare de către plante, a cantităților necesare pentru obținerea unor rezultate optime de producție și preț de cost.

Factorul de bază care determină tendințele de dezvoltare este obținerea unei eficiențe economice cît mai ridicate în utilizarea îngrășămintelor chimice.

E. Savinski arată care este eficiența economică, în condițiile Uniunii Sovietice, a utilizării îngrășămintelor chimice în agricultură [12]. Sporurile de recoltă obținute arată că eficiența economică a investițiilor din industria îngrășămintelor minerale este foarte ridicată. Economiile de fonduri fixe în agricultură se ridică la peste 100 ruble pentru un hectar, în timp ce investițiile necesare cantității de îngrășăminte încorporate în sol sînt de 38 ruble la hectar; la bumbac, acești indici sînt de 300, față de 65 ruble.

Un rol de seamă în creșterea eficienței economice îl are utilizarea îngrășămintelor concentrate, compuse și granulate, care scad cheltuielile de ambalare, transport, manipulare și încorporare în sol.

Tendința generală în producția îngrășămintelor minerale este creșterea acelor tipuri care au un conținut mai ridicat de substanță activă și a căror eficiență economică este mai mare, datorită scăderii transpor-

Tabela 11

DOZE DE ÎNGRĂȘĂMINTE PE DIFERITE GRUPE DE SOLURI ȘI DIFERITE GRUPE DE PLANTE ÎN KG SUBSTANȚĂ ACTIVĂ LA HA, LA NIVELUL ANULUI 1975

Grupe de soluri	Grîu de toamnă			Porumb			Alte cereale păioase			Floarea-soarelui, sfeclă de zahăr, carfofi		
	N	P	K	N	P	K	N	P	K	N	P	K
Solul bălan, castaniu deschis și cernoziomuri castanii și ciocolatii de stepă și cernoziomuri erodate de pantă	64	64	0	64	32	0	64	64	0	32	96	0
Cernoziomuri levigate, soluri brune, brun-cenușii și brun-roșcate de pădure nepodzolite, aluviuni cernoziomice, lăcoviști drenate	64	32	0	64	32	0	64	64	0	96	96	24
Podzoluri secundare și soluri podzolite gleizate	96	32	15	144	48	20	96	32	15	96	48	48
Soluri aluviale, aluviuni recente și soluri aluviale și coluviale	64	32	0	144	48	0	64	32	0	96	48	48
Soluri cu exces de umiditate, lăcoviști, soluri negre de fîneață și soluri gleizate	—	—	—	64	32	0	32	32	0	32	64	15
Nisipuri și soluri nisipoase	—	—	—	64	32	0	64	32	0	96	48	48
Soluri erodate și schelete	96	32	0	—	—	—	96	32	0	—	—	—
Sărături-solonceacuri, soloneturi, solodii	96	64	0	—	—	—	—	—	—	64	64	—

Tabela 12 [13]

Tipuri de îngrăşăminte	Anii			
	1956	1958	1959	1960
Nitrofosfaţi	766	1 090	1 216	1 290
Fosfaţi de amoniu	369	664	803	905
Total	1 135	1 754	2 019	2 195

Tabela 13 [14]

Îngrăşăminte cu azot	Conţinutul în azot al substanţei utilizate, %
640 kg azotat de sodiu sau azotat de calciu	15—16
470 kg sulfat de amoniu sau cianamidă de calciu	21
300 kg azotat de amoniu	33,5
220 kg uree	45
120 kg amoniac anhidru	82,5

tului de steril, şi o reducere importantă a cheltuielilor de încorporare în sol.

Într-un studiu foarte bine documentat cu privire la producţia şi consumul de îngrăşăminte minerale din ţările capitaliste, T. P. Unaniant arată că ponderea îngrăşămintelor concentrate în producţia totală de îngrăşăminte minerale a crescut continuu din 1938, cînd a fost de 14,5%, pînă în 1960, cînd aceasta a crescut pînă la 38,8% [13].

Pe elementele active, această pondere a fost la îngrăşămintele cu azot — 24,9%, la îngrăşămintele cu fosfor — 20,2%, iar la cele cu potasiu — 89%.

Dintre îngrăşămintele cu azot, creşterea cea mai rapidă a înregistrat-o ureea, care în anul 1960 a crescut pînă la 600 mii tone azot. În anii următori, această creştere va fi şi mai mare. Astfel, în anul 1963 producţia probabilă va fi de 3,8 milioane tone, iar în anul 1965 capacitatea va fi de 4—4,5 milioane tone uree.

La îngrăşămintele cu fosfor, creşterea cea mai importantă a fost obţinută la superfosfatul concentrat (dublu) cu un conţinut între 37 şi 54% P_2O_5.

La îngrăşămintele cu potasiu, creşterea cea mai mare s-a realizat la sorturile care au un conţinut de clorură de potasiu de peste 40% K_2O, pînă la 60—70%.

O importantă contribuţie la creşterea concentraţiei în substanţe active a îngrăşămintelor chimice o au îngrăşămintele compuse.

O creştere rapidă se constată la producţia de nitrofosfaţi şi fosfaţi de amoniu.

Problema obţinerii unei concentraţii optime intră acum în preocuparea agrochimiei. Stabilirea concentraţiilor optime trebuie să ţină seamă nu numai de reducerea transportului de steril, dar şi de capacitatea de asimilare a plantelor.

Pentru a furniza 100 kg de azot se pot folosi sortimente diferite în cantităţile menţionate în tabela 13.

După cum se poate constata, pentru a încorpora o sută kilograme de azot trebuie transportat, faţă de amoniac anhidru, de circa şase ori azotat de sodiu, de cinci ori sulfat de sodiu, de trei ori azotat de amoniu şi de două ori uree. Economiile la ambalaje, depozitare, transport, manipulări şi încorporare în sol pot fi foarte mari.

Aceasta a determinat tendinţa din ultimii zece ani spre creşterea producţiei şi utilizării îngrăşămintelor cu un conţinut ridicat de azot. Evoluţia producţiei de îngrăşăminte cu azot pe sortimente se poate vedea în tabela 14.

Din tabela 14 rezultă că în ultimii ani creşterea cea mai ridicată a producţiei a fost la îngrăşăminte cu azot cu un conţinut ridicat în N_2, şi anume: la uree o creştere de 366%, la azotat de amoniu de 120% şi la amoniac de 56%. Tendinţa în anii următori va fi şi mai categorică spre creşterea producţiei şi folosirea de amoniac anhidru, care are cel mai ridicat conţinut în substanţă activă (N_2: 82,5%).

Aceeaşi tendinţă se constată şi în utilizarea îngrăşămintelor cu fosfor. Conţinutul în substanţă activă este arătat în tabela 15.

În R.P.R. la Institutul de cercetări chimice din Bucureşti (ICECHIM) s-au studiat posibilităţile de folosire a fosforitelor din Vietnam şi a acidului fosforic obţinut din aceeaşi materie primă, la producerea superfosfatului concentrat. S-a obţinut un îngrăşămînt cu 50% P_2O_5, din care 96% în formă asimilabilă *.

Îngrăşămintele cu potasiu se utilizează de asemenea în sortimentele care au concentraţii ridicate. Conţinutul în substanţă activă (K_2O) este arătat în tabela 16.

* Ionescu E. şi Cristescu L.: Obţinerea superfosfatului concentrat din roca fosfatică din R. D. Vietnam. Rev. Chim. 13, nr. 2, febr. 1962, p. 70—80.

Tabela 14 [1, 2, 3]

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT PE SORTIMENTE *

Sortimente	1950/1951	1955/1956		1960/1961		Ponderea fiecărui sortiment din producţia mondială (1960/1961), %
	mii t	mii t	creşterea faţă de 1950/1951, %	mii t	creşterea faţă de 1955/1956, %	
Mondial	4 998	8 624	71	13 343	55	100,0
din care:						
Sulfat de amoniu	1 648	2 639	51	3 146	20	23,7
Azotat de amoniu	348	792	128	1 602	120	12,0
Azotat de amoniu şi calciu	635	1 193	87	1 858	56	13,9
Azotat de calciu	277	335	20	465	39	3,5
Azotat de sodiu	313	265	— 9	185	— 7	1,4
Cianamidă de calciu	332	328	— 2	304	— 7	2,3
Amoniac	432	1 071	147	1 668	56	12,5
Uree	31	212	680	780	366	5,8

* Cifrele cuprind şi produsele cu azot întrebuinţate în industrie.

Tabela 15 [14]

Îngrășăminte cu fosfor	Conținut în P_2O_5, %
Superfosfat	18
Superfosfat concentrat (triplu)	46
Acid fosforic H_3PO_4 din extracție	28
Concentrat I	42
Concentrat II	53—54

Tabela 16 [14]

Îngrășăminte cu potasiu	Conținut în K_2O, %
Sulfat de potasiu	64
Clorură de potasiu	60

Urmărind ridicarea eficienței în utilizarea îngrășămintelor chimice, în ultimii ani s-au dezvoltat îngrășămintele compuse care conțin două sau trei elemente active.

L. Constantov arată că, după aprecierea agronomilor sovietici, o tonă de îngrășământ compus, azot pe fond de fosfor și potasiu, aduce o creștere de 6—10 tone bumbac brut, 35—60 tone sfeclă de zahăr, 2 tone in, 15 tone grîu, 75 tone cartofi [15].

În momentul de față, industria de îngrășăminte realizează un număr foarte mare de sortimente care conțin elementele active în diferite proporții, urmărind să se realizeze un asemenea raport care să răspundă tipului de cultură și compoziției chimice a solului.

Eficacitatea folosirii îngrășămintelor compuse rezultă din economiile realizate la ambalaj, transport și încorporarea în sol. Realizarea unei concentrații optime de substanțe active reduce greutatea îngrășămintelor, după cum se poate constata din următoarele exemple:

— 1 t îngrășământ N/P/K = 15/30/15 = 1,66 t superfosfat 18% P_2O_5;
= 0,43 t azotat de amoniu 35% N;
= 0,25 t clorură de potasiu 60% K_2O.
2,34 t îngrășăminte simple.

— 1 t îngrășământ N/P = 15/15 = 2,47 t superfosfat 18% P_2O_5;
= 0,45 t azotat de amoniu 35% N.
2,92 t îngrășăminte simple.

— 1 t îngrășământ N/P = 24/24 = 1,3 t superfosfat 18% P_2O_5;
= 0,7 t azotat de amoniu 35% N.
= 2,0 t îngrășăminte simple.

În țara noastră, la o tonă de substanță activă, cheltuielile pentru ambalare, transport pe cale ferată, încărcări și descărcări, transport pe cîmp, încorporare mecanică în sol, calculat în %, reprezintă:

— la superfosfat simplu 100;
— la superfosfat concentrat 40;
— la îngrășământ compus (14% N_2 — 48% P_2O_5) 30.

Diferența în costurile de transport și manipulare este atît de mare, încît acoperă prețul de fabricație a îngrășămintelor concentrate și compuse, realizîndu-se și economii importante.

În baza planificării în perspectivă în R.P.R., creșterea concentrației de substanțe active în îngrășămintele minerale va fi de 2,5 ori față de realizările din 1959.

Trecerea la fabricarea îngrășămintelor compuse va permite realizarea unei concentrații medii ridicate în substanțe active.

Îngrășămintele compuse permit realizarea unei game foarte largi de sortimente binare sau ternare. Concentrația în substanțe active se poate realiza după varietatea solurilor și a culturilor, în proporțiile cele mai variate.

De obicei în literatura de specialitate se utilizează două denumiri pentru îngrășămintele care conțin mai multe substanțe:

— îngrășăminte complexe, care reprezintă compuși chimici rezultați din reacții;

— îngrășăminte mixte, rezultate din amestecul îngrășămintelor simple.

Sînt însă cazuri cînd îngrășămintele complexe se completează cu îngrășăminte simple, și în acest caz ce denumire se poate da? De aici necesitatea unei denumiri generice pentru îngrășămintele care conțin mai multe elemente active: îngrășăminte compuse.

Îngrășămintele compuse cele mai răspîndite, rezultate direct din reacții chimice, sînt fosfații mono- și biamoniacali. În perspectivă se prevede utilizarea pe scară largă a metafosfatului de potasiu și a polifosfatului de amoniu (tabela 18).

Tabela 17

Îngrășăminte	1959	1962	1965 (plan)	În perspectivă
Îngrășăminte cu azot	17,7	22,6	34	41
Îngrășăminte cu fosfor	16,7	18,9	19	31
Îngrășăminte cu potasiu	40	40	40	40
Îngrășăminte compuse	—	—	55	60
Îngrășăminte (total)	17,7	22,6	34	45

Tabela 18 [14, 18, 19]

Îngrășăminte compuse	Conținut în:		
	N%	P_2O_5%	K_2O%
Fosfat monoamoniacal	11—14	48—52	—
Fosfat biamoniacal	18—21	46—53	—
Fosfat de amoniu	12	51—53	—
Polifosfat de amoniu	16	61	—
Metafosfat de potasiu	—	52—57	34—37
Azotat de potasiu	13,46	—	46,6

Polifosfatul de amoniu care conține un procent ridicat de substanțe nutritive se pretează foarte bine la fabricarea îngrășămintelor lichide concentrate; dizolvat în apă dă un îngrășămînt lichid cu 44% substanță nutritivă —10% N și 34% P_2O_5.

La Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu-Măgurele se vor putea realiza din fosforite îngrășăminte compuse pe bază de fosfați de amoniu, într-o varietate foarte largă. Astfel:

— tipuri de bază:	14	48	0
	15	45	0
	25	25	0
	15	30	15
— cu adaos de NH_4NO_3:	17	34	0
	23	23	0
	13	26	13
	16	16	16
— cu adaos de H_2SO_4:	12	48	0
	16	48	0
	17	34	0
	19	19	0
	12	36	12
	13	26	13
	14	14	14

Experimentările realizate de laboratoarele «Potasse et Engrais Chimiques» (PEC) cu fosforite din R. D. Vietnam, prin procedeul nitrocarbonic, au dat sortimentele de bază arătate în tabela 19.

Aceleași laboratoare indică posibilități de obținere prin procedeele sulfonitric și fosfonitric a îngrășămintelor din tabelele 20 și 21.

La ICECHIM s-a urmărit să se obțină îngrășăminte concentrate cu proporția mai mare de P_2O_5 solubil în apă printr-un atac sulfonitric al fosforitelor. S-a obținut un îngrășămînt binar $N : P_2O_5 = 22 : 22$, în care peste 70% din P_2O_5 este solubil în apă *.

Posibilitățile de a realiza sortimente de îngrășăminte compuse sînt foarte mari, nu numai datorită diversității procedeelor, dar și pentru faptul că amestecul dintre îngrășăminte permite realizarea acelor concentrații de substanțe active cerute de diversitatea solurilor și a culturilor.

* Ionescu E., Tomescu E., Nuță E.: Obținerea îngrășămintelor binare concentrate. Rev. Chim. 13, nr. 9, sept. 1962, p. 517—523.

I. A. Pastàc [20] arată cîte posibilități de a se realiza un amestec 2 : 1 : 3 sînt:

— 2 molecule de KNO_3	2	0	2
— 1 moleculă de $KHPO_4$	0	1	1
	2	1	3
sau:			
— 1 moleculă de $(NH_4)_2HPO_4$	2	1	0
— 3 molecule de KCl	0	0	3
	2	1	3
sau:			
— 1 moleculă de NH_4NO_3	2	0	0
— 1 moleculă de KH_2PO_4	0	1	1
— 2 molecule de KCl	0	0	2
	2	1	3

Acest exemplu indică un îngrășămînt compus, cu aceeași proporție de substanțe active, cu componenți diferiți și, desigur, fiecare cu calități specifice.

Analiza economică a folosirii practice în agricultura țării noastre a îngrășămintelor simple și compuse conform datelor din „Documentația cu privire la chimizarea agriculturii", întocmită în anul 1960 de către Ministerul Agriculturii, arată în mod evident eficiența economică ridicată a utilizării îngrășămintelor compuse.

La grîu, folosind între 35 și 48 kg/ha N, în funcție de compoziția chimică a solului, s-a obținut un spor mediu de grîu între 255 și 435 kg/ha. Venitul suplimentar net în lei/ha este de 290—566.

Administrînd, tot pe categorii de sol, între 47 și 64 kg/ha P_2O_5, s-a obținut un spor mediu de 406—620 kg/ha de grîu. Venitul net suplimentar în lei/ha este de 535—784.

În cazul utilizării îngrășămintelor compuse, în doze variate și în epoci diferite, sporul de producție obținut a fost cuprins între 700 și 1 509 kg/ha (23—50%). Venitul suplimentar net în lei/ha este de 934—1 981 lei.

Din datele prezentate reiese că folosirea îngrășămintelor complexe, mai ales atunci cînd administrarea se face pe parcursul campaniei, dă sporuri de recoltă de 2—3 ori mai mari decît în cazul îngrășămintelor simple cu azot sau fosfor.

Tabela 19

PRIN PROCEDEUL NITROCARBONIC

Compoziția	U/M	Experimentare de laborator								Observații
		+) I.a	+) I.b	++) II.a	++) II.b	++) III.a	++) III.b	++) IV a	++) IV.b	
N (total) +)	%	17,25	14,05	16,3	13,55	17,0	14,0	16,95	14,0	+) Nitric + amoniacal
P_2O_5 total	%	14,30	11,25	13,0	10,85	13,70	11,0	13,45	10,75	++) Fără stabilizator
din care:										
P_2O_5 asimilabil (sol. în apă + citrat)	%	13,55	10,60	12,65	10,55	13,40	10,8	13,10	10,40	+++) Cu diverse doze de stabilizator
P_2O_5 sol. în apă	%	0,25	0,30	0,15	0,20	0,15	0,15	0,25	0,25	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
K_2O	%	0	12,25	0	12,3	0	12,05	0	12,35	

Tabela 20

PRIN PROCEDEUL SULFONITRIC (ATACUL FOSFAȚILOR CU ACID AZOTIC ȘI SULFURIC)

Compoziția	U/M	Tipul 1	2	3	4	5	6
N (total)	%	10,1	10,15	13,8	10,1	13,3	16,65
P_2O_5 total	%	20,5	30,8	14,0	30,6	13,6	16,8
din care:							
P_2O_5 solubil în apă	%	7,2	7,7	3,5	13,5	6,8	4,25
K_2O	%	0	0	0	0	0	0

În culturile de porumb, prin utilizarea îngrășămintelor cu azot în cantități variind între 49 și 62 kg/ha N, în funcție de natura solului, s-a obținut un spor mediu de producție boabe de 285—709 kg/ha. Venitul net suplimentar în lei/ha este de 192—795.

La G.A.S. Horezu-Poenari, prin aplicarea a 78 kg/ha P_2O_5, s-au obținut 4 022 kg porumb boabe/ha, La această gospodărie, pe terenul tratat cu 72 kg/ha P_2O_5 și 105 kg/ha N s-a recoltat o producție de 8 200 kg porumb/ha.

Prin utilizarea îngrășămintelor compuse, în epoci și în doze diferite, sporul de producție a fost de 684—1 230 kg/ha (15,4—27,9%). Venitul net suplimentar este de 380—981 lei/kg.

Situații asemănătoare sînt și la celelalte plante. La floarea-soarelui, folosirea de îngrășăminte fosfatice sau azotoase separat dă un spor de recoltă de 183 kg/ha. respectiv 229 kg/ha, față de sporul de 398 kg/ha obținut prin administrarea de îngrășăminte compuse, cu un venit suplimentar net de 574 lei/ha.

La sfecla de zahăr, sporul obținut cu superfosfat simplu este de 3 667 kg/ha, cu azotat de amoniu simplu, de 4 647 kg/ha și cu îngrășăminte complexe, de 10 380—17 250 kg/ha. Venitul net suplimentar este de 2 410—4 254 lei/ha.

La cartofi, sporul obținut cu azot simplu este de 3 138 kg/ha, cel obținut cu azot și fosfor este de 5 031 kg/ha, iar cel obținut cu azot, fosfor și potasiu, de 9 860 kg/ha, adică de trei ori mai mare, cu un venit net suplimentar de 4 131 lei/ha.

Tendința în utilizarea îngrășămintelor compuse nu va exclude folosirea îngrășămintelor simple, care vor completa de la caz la caz cantitățile de substanțe active necesar a fi încorporate în sol.

Un alt element al creșterii eficacității economice a îngrășămintelor îl constituie realizarea lor sub formă granulată.

Eficacitatea îngrășămintelor granulate se poate vedea din tabela 22.

În ultimii ani s-a trecut la utilizarea pe scară largă a îngrășămintelor lichide în stare diluată (ape amoniacale) sau concentrată (amoniac anhidru, acid fosforic). În unele condiții îngrășămintele solide sînt dizolvate pentru a se realiza încorporarea în stare lichidă (carboamoniacații). Prin introducerea îngrășămintelor lichide s-au urmărit îndeosebi creșterea eficienței economice și scăderea prețului de cost.

Prețul de cost în uzină al unității de azot este mai mic la amoniac anhidru decît la celelalte îngrășăminte cu azot.

Tabela 21

PRIN PROCEDEUL FOSFONITRIC (ATACUL FOSFAȚILOR CU ACID AZOTIC ȘI FOSFORIC)

Compoziția	U/M	Tipul 1	2	3	4	5	6	7	8
N (total)	%	12,5	11,1	22,15	12,2	19,6	12,5	11,15	21,2
P_2O_5 total	%	25,8	33,7	22,3	24,6	20	25,7	22,8	21,6
din care:									
P_2O_5 sol. în apă	%	12,8	11,5	11,2	8,6	5	12,8	5,6	10,8
K_2O	%	12,5	0	0	12,2	—	12,5	11,5	0

În U.R.S.S., prețul de cost convențional pentru tona de azot exprimat în indici este [21]:

- amoniac anhidru 100;
- apă amoniacală 102;
- amoniacați 117—125;
- azotat de amoniu 145;
- azotat de sodiu 340.

Industria cehoslovacă indică următorii indici de costuri pentru producția unei tone de azot [22]:

- amoniac anhidru 100;
- azotat de amoniu 226;
- sulfat de amoniu 542.

În țara noastră, indicii de cost pentru producția unei tone de azot sînt:

- amoniac anhidru 100;
- azotat de amoniu 172;
- sulfat de amoniu 603.

Îngrășămintele cu azot lichide, apele amoniacale și amoniacul anhidru au prețul de cost cel mai scăzut, calculat pe tona de substanță activă.

În prezent se experimentează în R.P.R. introducerea în agricultură și a carboamoniacaților, cercetați la ICECHIM și obținuți din soluții de uree, azotat de amoniu, amoniac și bioxid de carbon. Carboamoniacații au o concentrație de 35% N și prezintă avantajele unei corosivități și presiuni de vapori scăzute, față de celelalte îngrășăminte lichide *.

* Man M., Benari S.: Carboamoniacații, îngrășăminte lichide cu azot. Rev. Chim. 13, nr. 6, iun. 1962, p. 324—328.

Tabela 22 [11]

Îngrășăminte	Sfecla de zahăr				Grîu de toamnă				Date medii	
	Stațiunea I		Stațiunea II		Stațiunea I		Stațiunea II			
	recolta		recolta		recolta		recolta		Pe 8 loturi experimentale sub 70 ha	
	q/ha	spor	q/ha	spor	q/ha	spor	q/ha	spor		
Martor	292	—	336	—	17,5	—	32,1	—	16,7	—
Superfosfat granulat	327	35	349	12,8	22,5	5,0	34,3	2,2	23,2	6,5
Superfosfat dublu granulat	337	45	348,4	11,9	22,7	5,2	34,4	2,3	24,2	7,5
Amofos granulat	352	60	409,2	72,7	22,9	5,4	35,4	3,3	27,0	10,3
Îngrășăminte mixte 1 : 2 : 1 pe bază de superfosfat granulat	355	63	—	—	—	—	38,1	6,8	—	—

Scoțînd în evidență importanța utilizării apei amoniacale, V. S. Feodorov, președintele Comitetului pentru chimie de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S., arată că în U.R.S.S., în regiunea Tula, s-a obținut la grîu un spor de 6,4% la hectar, iar în regiunea Irkutsk, tot la grîu, recolta a crescut de la 11 la 21 chintale la hectar. Autorul subliniază că introducerea îngrășămintelor cu azot lichid nu micșorează dezvoltarea fabricației îngrășămintelor cu azot în stare solidă [23].

Îngrășămintele cu azot lichide sînt larg răspîndite în Statele Unite, în campania agricolă 1959—1960 reprezentînd 58,2% din totalul de îngrășăminte cu azot încorporate în sol.

Creșterea îngrășămintelor cu azot lichide în S.U.A. este dată în tabela 23.

Tabela 23 [13]
(mii t azot)

	1956	1957	1958	1959	1960
Amoniac anhidru	264	312	337	435	507
Ape amoniacale	45	57	70	66	88
Amoniacați	31	31	68	88	144
Total	340	400	475	589	749

Această tendință de creștere se va menține și în viitor, îndeosebi în măsura extinderii terenurilor irigate.

Dintre îngrășămintele cu fosfor, în stare lichidă se utilizează numai acidul fosforic. Realizarea unor procedee de fabricație economice permite creșterea utilizării acidului fosforic direct și în îngrășămintele compuse.

După aprecierile Ministerului Comerțului și Industriei din Japonia, consumul de acid fosforic va crește rapid în această țară, așa cum rezultă din tabela 24.

Tabela 24 [24]

Anul	Capacitate, mii t	Consum echivalent în P_2O_5
1958	56 000	41 000
1961	153 000	97 000
1962	211 000	125 000
1963	255 000	150 000

În momentul de față se construiește în lume un număr mare de instalații de acid fosforic de înaltă concentrație (pînă la 56% P_2O_5), ceea ce indică răspîndirea utilizării sale direct ca îngrășămînt chimic.

Experimentările făcute în ultimul timp la ICECHIM au dovedit posibilitatea folosirii cu bune rezultate a fosforitelor din R. D. Vietnam pentru obținerea acidului fosforic. S-au obținut indici tehnico-economici superiori, grad de descompunere 98% și randament total 96% *.

Alături de amoniac anhidru, utilizarea acidului fosforic încorporat direct în sol arată direcția spre care se îndreaptă utilizarea tipurilor de îngrășăminte lichide, care conțin cel mai ridicat procent de substanță activă.

În răspîndirea utilizării îngrășămintelor sub formă lichidă vor conta nu numai prețul de cost al îngrășămintelor, ci și depozitarea, transportul și încorporarea în sol. Eficiența îngrășămintelor granulate constă în faptul că se pot încorpora în sol o dată cu însămînțarea, în mod mecanic, cu aceeași mașină, în timp ce îngrășămintele lichide sînt încorporate în sol cu eficiență prin sistemele de irigare.

Trebuie reținut că utilizarea îngrășămintelor lichide concentrate, amoniac anhidru și acid fosforic, cere oțeluri speciale pentru cisterne și rezervoare de depozitare, mașini de încorporat adecvate și un personal cu o anumită pregătire tehnică.

Rezolvarea cu succes a problemelor de transport, depozitare și încorporare deschide căile în răspîndirea rapidă a utilizării amoniacului la fertilizarea solurilor.

În ultima vreme, utilizarea îngrășămintelor chimice s-a completat cu microelemente, care au rolul de a stimula sinteza aminoacizilor și vitaminelor, necesare îndeosebi în hrana animalelor. Rolul pe care îl au microelementele în creșterea plantelor determină o utilizare a lor din ce în ce mai răspîndită.

Prezența borului în sol activează fixarea azotului și economia de apă. Practica agricolă a stabilit că rezultatele cele mai bune le dau în creșterea recoltelor de sfeclă de zahăr și la vii.

Încorporarea în sol de cantități mici de mangan ridică conținutul în vitamine și acid ascorbic al furajelor.

Pentru fixarea azotului în sol, se utilizează de asemenea și molibdenul.

Cerealele au nevoie de zinc pentru formarea îndeosebi a semințelor. Microîngrășămintele cu zinc

* Man M., Preda V., Popescu A.: Unele aspecte ale fabricării acidului fosforic din fosforite din R.D.G. Rev. Chim., **12**, nr. 11, noiembrie 1961, p. 637—640.

înlesnesc schimbul de apă și acumularea aminoacizilor.

Calciul și magneziul accelerează creșterea rădăcinilor și ajută la creșterea aciditații în celule.

Aceste cîteva exemple [25] arată rolul pe care îl are introducerea în sol a microelementelor și importanța cunoașterii cît mai exacte a funcțiilor pe care acestea le au în creșterea plantelor, în obținerea unor recolte cît mai bogate și cît mai complete din punctul de vedere al elementelor nutritive la cereale, legume și fructe.

La ICECHIM s-au inițiat cercetări pentru obținerea de îngrășăminte cu conținut de microelemente*, folosind deșeurile industriale cu conținut de bor, mangan, cupru, zinc, adăugate la superfosfați.

Îngrășămintele fabricate pe baza acestor cercetări sînt în curs de experimentare agricolă. Pentru obținerea îngrășămintelor cu bor se utilizează șlamurile de la descompunerea boracitei și soluția-mumă de la cristalizarea acidului boric. Îngrășămintele cu mangan se obțin prin utilizarea sterilului de la exploatarea minereurilor de mangan de la Iacobeni. Pentru îngrășămintele cu cupru și zinc, se utilizează îndeosebi cenușile rezultate la arderea piritelor în cuptoarele pentru obținerea SO_2, precum și zgurele rezultate în metalurgia neferoasă.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd ca, în planul de șase ani al Republicii Populare Romîne, în 1965 să se realizeze o producție de 500 000 tone îngrășăminte chimice (calculate în substanțe active), între care: 280 000 tone îngrășăminte cu azot (N_2), 220 000 tone îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5).

Pînă la punerea în exploatare a zăcămintelor recent descoperite în țară, îngrășămintele cu potasiu se vor importa.

Îngrășămintele chimice se vor fabrica pe baza eficienței economice a utilizării lor. Raportul de utilizare dintre îngrășămintele simple, compuse și lichide va gravita în special spre ultimele două tipuri.

Pentru realizarea unui înalt grad de eficiență economică a instalațiilor, se proiectează și se construiesc linii de fabricație de mare tonaj, de exemplu: la acid sulfuric 100 000 tone, la amoniac 100 000 — 200 000 tone, la azotat de amoniu 150 000 tone, la uree 100 000 tone.

Din practica construcțiilor din țara noastră, prețul de cost al amoniacului scade substanțial prin creșterea capacităților după cum urmează:

Capacitate, t	Preț de cost, lei/t (%)
50 000	100
100 000	70
150 000	65
200 000	45

În producția acidului sulfuric se obțin aceleași efecte economice:

Capacitate, t	Preț de cost, lei/t (%)
10 000	100
20 000	75
50 000	70
150 000	60
200 000	45

La uzinele în construcție se vor realiza două pînă la trei linii din fiecare intermediar și îngrășămînt în parte, obținîndu-se astfel capacități optime, cu eficiențe economice ridicate.

Pentru a realiza o eficiență cît mai mare, fabricile au fost amplasate în apropierea consumatorilor principali, în zonele cu producția agricolă cea mai mare. În felul acesta se scurtează distanțele de transport și se realizează o economie importantă.

Transportul pe calea ferată la mari distanțe influențează costurile aplicării îngrășămintelor minerale în agricultură. În baza tarifului actual pe calea ferată la t/km de azotat de amoniu, costurile cresc, calculat în procente, astfel:

— 100 km 100%;
— 500 km 250%;
— 1 000 km 400%.

În analiza economică trebuie să se examineze și costurile transportului materiei prime pentru fabricarea îngrășămintelor chimice. Calculele cele mai atente trebuie să se facă la fabricarea îngrășămintelor cu fosfor, care necesită mari transporturi de materie primă, fosforite, pirite sau acid sulfuric. La fabricarea îngrășămintelor cu azot tendințele generale de a se trece la fabricarea amoniacului din gaze naturale sau rafinării au simplificat calculele economice.

Este indicat să se transporte gazele naturale pe conducte către centrele mari de consum, și acolo să se fabrice îngrășămintele cu azot.

CONCLUZII

Din cele expuse rezultă următoarele:

— Pentru a menține an de an un nivel ridicat al recoltelor, terenurile agricole trebuie să primească elementele fertilizante extrase de plante din sol. Utilizarea îngrășămintelor chimice trebuie să fie determinată pe baze științifice, după natura culturilor și compoziția chimică a solurilor.

— Se vor realiza importante cercetări științifice, pentru a se stabili cît mai exact rolul elementelor active în creșterea plantelor, formele cele mai asimilabile, perioada de încorporare în sol.

— După rezultatele obținute în practica creșterii recoltelor din ultimii ani, utilizarea cantitativă pe ansamblul agriculturii se va face în ordinea: azot — fosfor — potasiu.

— Raportul de utilizare a îngrășămintelor $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ trebuie determinat pentru fiecare cultură în parte. Suma acestor rapoarte va da rezultanta pe întreaga țară. Acest raport va sta la baza determinării nivelurilor de producție a îngrășămintelor chimice.

* Benari S., Preda V., Man M. și Popescu A.: Îngrășăminte mixte cu microelemente. Rev. Chim., **13**, nr. 9, sept. 1962, p. 545—550.

— Îngrășămintele compuse vor fi din ce în ce mai utilizate, deoarece se încorporează deodată în sol mai multe elemente fertilizante, ceea ce ridică eficiența lor, reduce cantitatea de muncă și cheltuielile de încorporare.

— Îngrășămintele chimice, simple sau compuse, cu o concentrație ridicată în elemente active, aduc economii importante la ambalare, depozitare, transport, manipulări de descărcare și încărcare, încorporare în sol.

— Îngrășămintele chimice vor fi livrate în stare de granule, ceea ce va mări eficiența în sol și va elimina pierderile rezultate din utilizarea lor în stare de pulbere.

— Dintre cele trei elemente fertilizante de bază, ordinea cantitativă a utilizării lor în țările în care domină culturile cerealiere va fi: azot, fosfor, potasiu.

— Îngrășămintele simple, cu o singură substanță activă, vor continua să se producă atît pentru realizarea unor amestecuri necesare unui raport determinat de N_2 : P_2O_5 : K_2O, care nu se poate obține direct din sărurile rezultate în baza reacțiilor chimice, cît și din necesitatea încorporării în sol numai a unui singur element, din motive climaterice accidentale sau alte cauze.

— La încorporarea îngrășămintelor se va ține seamă să se utilizeze asemenea substanțe chimice — săruri, baze, acizi — care vor ameliora structura solului, vor corecta după necesități aciditatea sau alcalinitatea terenurilor. În caz de necesitate se vor realiza amendamente cu calcare și dolomită.

— Îngrășămintele chimice în stare lichidă vor continua să se răspîndească, fără să excludă îngrășămintele solide. Raportul de utilizare a îngrășămintelor lichide și solide va fi determinat de eficiența economică, care va rezulta din prețul îngrășămintelor, depozitarea, transportul la locul de utilizare, costul încorporării în sol și creșterea efectivă a recoltelor.

— Îngrășămintele chimice vor fi întregite cu microelemente, care se vor încorpora în sol după natura culturilor și a solului.

— Pentru mărirea eficienței economice, în îngrășămintele chimice se vor introduce produse de combatere a dăunătorilor din sol sau preparate fitofarmaceutice cu caracter sistemic.

— Criteriul de bază pentru folosirea îngrășămintelor chimice este eficiența lor economică, care se obține prin sporirea recoltelor și reducerea cheltuielilor.

Introducerea pe scară largă a îngrășămintelor în practica agriculturii noastre împreună cu folosirea antidăunătorilor, fungicidelor, ierbicidelor și stimulatorilor de creștere va aduce un spor important al producției la toate culturile.

Încheierea colectivizării agriculturii, realizarea unor mari exploatări agricole de stat și colective, introducerea celor mai moderne mijloace tehnice, mecanizarea și chimizarea, irigarea în regiunile secetoase, folosirea unor semințe de soi experimentate în institute și stațiuni organizate special în acest scop vor asigura realizarea unei producții agricole ridicate, așa cum este stabilită prin planurile de dezvoltare a economiei noastre socialiste.

Bibliografie

1. Engrais azotés (production exprimée en azote (N). În: Annuaire statistique O.N.U., 1959, p. 227.
2. Klema, F. Ein Überblick über die Welterzeugung, den Weltverbrauch und den Welthandel von Düngemitteln. În: Chemische Rundschau, 1960, nr. 24, p. 664.
3. *** Annual Report on the Nitrogen Industry. În: Nitrogen, 1962, nr. 15, p. 17—21.
4. *** Food and Agricultural Organization. Production Yearbook, 1961, 15, p. 257—265.
5. *** Welterzeugung und Weltverbrauch von Düngemitteln. În: Chemische Rundschau, nr. 12, 1962 (15 iun.), p. 352—355; nr. 14, 1962 (15 iul.), p. 395—397 und nr. 15, 1962, (1 aug.), p. 416—420.
6. *** Food and Agricultural Organization. Production Yearbook, Collection, 1950—1960.
7. *** Ammonia Capacity still on the upsurge. În: Chemical and Engineering News, Jul. 30, 1962, p. 35—36.
8. Volfkovici, S. I. Osnovnîe napravlenia razvitiia himiceskoi tehnologhii mineralnîh udobrenii. În: Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obșcestva im. « D. I. Mendeleeva », 7, nr. 5, mai 1962, p. 482—488.
9. *** În: Kapers Farmer, nr. 1, ian 1960.
10. *** Encyclopédie géographique de poche, ed. V, p. 35.
11. Davidescu, D. Agrochimie, 1959, p. 79—83, 84—85 și 88—89.
12. Savinski, E. O șirokom vnedrenii himii narodnoe hozeaistvo. În: Voprosî ekonomiki, 3, nr. 6, 1962.
13. Unaniant, T. P. Proizvodstvo i potreblenie mineralnîi udobrenii v kapitalistceskih stranah; În: Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obșcestva, im. « D. I. Mendeleeva », 3, nr. 5, mai 1962, p. 554—561.
14. Benari, S. și Banciu, A. S. Eficacitatea economică a îngrășămintelor. În: Vol. IV, din « Dezbaterile consfătuirii ASIT » Brașov, 1959, I.D.T. București, 1960, nr. 73/880.
15. Constandov, L. Novaia stupeni proizvodstva mineralnîh udrobenii. În: Ekonomiceskaia gazeta, nr. 2, 1960, p. 10—11.
16. Postnikov, N. N. Sostoianie i tendenții fosfornoi promîșlennosti za rubejom. În: Himiceskaia promîșlennost, nr. 6, sept. 1958, p. 381—388; nr. 6, sept. 1959, p. 544—552.
17. Sanchelli, V. Facts and Fancies about phosphates. În: Agricultural Chemicals, 15, nr. 11, noiem. 1960, p. 51.
18. *** Ammonium polysulphate at Pilot-plant stage. În: Nitrogen, nr. 9, ian. 1961, p. 22—25.
19. *** Granular Potassium Metaphosphate Production. În: Farm. Chemicals, 124, nr. 6, iun. 1959.
20. Pastac, I. A. La théorie des engrais, problème des récoltes maximales. În: Chimie et Industrie, 86, nr. 1, iul. 1961.
21. Kilman, I. I., Klevke, B. A. și Gamburg, D. L. O proizvodstve i primenenie jidkih azotnîh udobrenii. În: Himiceskaia promîșlennost, nr. 3, apr.—mai 1957, p. 135—141.
22. Neuberg, I. Experiențele folosirii îngrășămintelor lichide cu azot în R. S. Cehoslovacă. București I.D.T. 1958, p. 129—199.
23. Fedorov, D. Himizația selskogo hozeaistvo i promîșlennosti. În: Ekonomiceskaia gazeta, nr. 2, 14 aug. 1961.
24. *** În: Fertiliser and Feeding Stuff Journal, nr. 9, sept. 1962.
25. Vlasiuk, P. A. Tretii mejdunarodnîi kongress po udobrenii. În: Udobrenie i urojai, nr. 1, ian. 1958, p. 54—57.

Uzinele de îngrășăminte azotoase Roznov.

O nouă clasă de stabilizatori pentru polimeri vinilici pe bază de compuși ai borului

Nota 1. **Compuși pe bază de bor, plumb și calciu**

I. Velea, T. Wexler și D. Cornilescu

Stabilizarea policlorurii de vinil pentru procesele de prelucrare constă în majoritatea cazurilor în protecția acesteia cu ajutorul unor agenți capabili de a capta acidul clorhidric degajat prin reacția ce rezultă la încălzirea ei [1].

Mecanismul reacțiilor care au loc în acțiunea de captare este determinat de natura agentului, care influențează și proprietățile finale ale amestecurilor tehnice [2]. În tehnologia preparării amestecurilor se utilizează o serie de substanțe, ca: săruri anorganice ale diferitelor metale, compuși organici, organometalici, săpunuri metalice etc. [3]. Bazele teoretice ale mecanismului de stabilizare a PCV cu săruri borice vor constitui o comunicare ulterioară, pe baza studiilor în curs.

În prezenta lucrare [4] sînt redate rezultatele obținute utilizînd ca agenți de stabilizare unele săruri de bor, plumb și calciu, care au o acțiune remarcabilă în stabilizarea policlorurii de vinil, atît din punct de vedere termic cît și al comportării față de lumina solară. Compușii borici folosiți sînt diferiți de hidroperborați, pe care unii autori îi folosesc ca fotostabilizatori.

Încercările noastre s-au efectuat pe amestecuri conținînd cantități variabile în bor, plumb și calciu, comparativ cu amestecurile clasice, care utilizează săpunuri metalice (stearați) și sulfat tribazic de plumb.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1, pe baza unor formule ce includ atît amestecuri flexibile cît și rigide.

În cursul cercetărilor a fost urmărită în mod special acțiunea de stabilizare a polimerului obținut prin polimerizare în suspensie.

Aparatura de laborator utilizată pentru prepararea probelor a fost următoarea:

a) valț de laborator încălzit cu ulei; temperatura a fost de $170 \pm 10°C$;

b) presă «Unirea» de 45 t, încălzită electric; temperatura a fost de $170 \pm 10°C$.

Condițiile de lucru în laborator au fost următoarele:

Amestecurile omogenizate în mojar în șarje de circa 100 g au fost trecute pe un valț încălzit la $170 \pm 10°C$ pînă la prinderea în foaie; după această operație, proba a fost presată într-o matriță cu o suprafață de circa 300×300 mm. Presiunea specifică a fost de circa 50 kg/cm^2.

Proprietățile de stabilizare ale amestecurilor experimentate în fază de laborator au variat în funcție de proporțiile compușilor pe bază de bor și plumb și bor și calciu. Calitățile de stabilizare ale celor două amestecuri cresc pînă la o anumită proporție direct proporțional cu cantitatea. În ceea ce privește sinergeticul pe bază de plumb, acesta nu poate conferi bune calități de stabilizare cînd este folosit singur (formula de amestec *23*, tabela 1). În schimb, în amestec cu compuși pe bază de bor duce la îmbunătățirea sensibilă a proprietăților de stabilizare ale cuplului.

Proprietățile electrice ale compoundurilor stabilizate cu amestecurile sinergetice în care intră compuși

Tabela 1

REZULTATE PRELIMINARE DE LABORATOR *

Componenta formulei de amestec	Compound																									
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*	*18*	*19*	*20*	*21*	*22*	*23*	*24*	*25*	*26*
PCV suspensie (KW=68)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sulfat tribazic de plumb	3	0	0	3	0	1	1	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stearat monobazic de plumb	1	1	1	0	2	1	1	0	0	2	2	0	0,5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0
Compus pe bază de bor și calciu	0	0	0	0	0	5	10	2	5	2	5	0,5	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0,5
Compus pe bază de bor și plumb	0	3	10	1	5	5	10	2	5	2	5	1,5	1,5	0	0	1	2	1	3	2	2	3	0	1	2	2
Dioctiftalat	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	0	0	0	40	40	40	40	40	40	40	40	40	0	0	0	0
Ulei de transformator	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sinergetic pe bază de plumb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	2	5	2	3	1,5	1	2	3	2	2
Caracteristici analitice																										
Stabilitate termică cu roșu de Congo, min la:																										
200°C	43	32	40	40	40	41	45	40	45	33	40	15	20	30	20	30	35	38	45	35	30	40	15	25	30	35
180°C	119	80	90	90	90	90	120	85	120	80	85	40	50	120	55	60	75	80	120	110	76	100	40	75	120	77
Rezistență la rupere, kg/cm²	244	211	224	216	222	202	200	200	203	214	206	500—600	500—600	500—600	224	223	228	223	248	237	226	234	500	500	500	500
Alungirea la rupere, %	224	213	202	230	196	200	220	200	240	220	224	—	—	—	284	260	268	268	240	226	240	253	—	—	—	—
Duritate Shore	95	95	95	95	96	97	97	95	95	95	95	—	—	—	95	95	95	95	95	95	95	95	—	—	—	—
Absorbția apei, %	0,03	0,12	0,13	0,8	0,2	0,2	0,3	0,11	0,19	0,11	0,16	—	—	—	0,05	0,14	0,12	0,12	0,15	0,11	0,1	0,13	0,2	0,4	0,05	0,05
Rigiditatea dielectrică, kV/mm	21	20	20	17	21	20	20	17	17	19	20	—	—	—	21	20	21	19	19	22	23	21	—	—	—	—
Tangenta unghiului de pierdere la 800 Hz	0,056	0,056	0,050	0,050	0,047	0,047	0,054	0,044	0,044	0,044	0,043	—	—	—	0,055	0,050	0,052	0,054	0,052	0,052	0,052	0,048	0,056	0 050	0,050	0,150
Constanta dielectrică, KD	3.1	3,1	2,6	3.1	2,9	2,8	3,1	3,4	2,7	2,3	2.3	—	—	—	3,5	3	3,4	3,5	3,2	2,8	3,2	3,7	—	—	—	—

* Fabricarea compușilor de stabilizare expuși și formulele de stabilizare constituie obiectul cererilor de brevetare nr. 45396 și 45397/1962 O.S.I.

pe bază de bor sînt cel puțin de același ordin de mărime ca acelea în care se folosesc stabilizatori clasici (stearați în sinergism cu sulfat tribazic de plumb).

Referitor la calitățile de stabilizare față de lumină, încercările au fost făcute cu un aparat de tip Xenotest, avînd următoarele caracteristici:

lumina: echivalentă cu intensitatea soarelui din luna iulie;
temperatura camerei de expunere: 60—70°C;
temperatura pe probă: 80—90°C;
umiditatea relativă: circa 60%;
timpul de expunere: 70 ore.

Stabilitatea față de lumină crește cu scăderea cantității de stearat din rețeta compoundului.

Formulele în ale căror compoziții intră compuși pe bază de bor, plumb și calciu, precum și sinergeticul de plumb au o stabilitate la lumină superioară compoundului stabilizat cu sulfat tribazic de plumb. Efectul de stabilizare la lumină a fost observat prin citirea modificării de culoare a probei expuse în aparatul Xenotest, în raport cu marginea ecranului, care, fiind blindată, nu a suferit modificări. Aspectul optic al policlorurii de vinil stabilizate cu compuși de bor, calciu și plumb este translucid.

Examinînd datele din tabela 1 se pot constata următoarele:

Formula de referință ce conține trei părți în greutate sulfat tribazic de plumb și o parte în greutate stearat monobazic de plumb la 100 părți polimer (formula de amestec *17*) prezintă proprietăți mecanice și termice similare cu formula de amestec *19*, în care este eliminat sulfatul tribazic de plumb, iar stearatul monobazic de plumb poate fi redus la 0,25 părți în greutate față de 100 părți în greutate polimer, cantitate suficientă pentru a acționa mai mult ca lubrifiant în diferite procese industriale de prelucrare (formula de amestec *19*, tabela 1 și formula de amestec *3*, tabela 2).

Înlocuirea sulfatului tribazic de plumb cu un compus pe bază de bor în aceeași cantitate ca în formula de amestec *1* din tabela 1 afectează negativ stabilitatea termică a compoundului, fără a influența marcant asupra celorlalte proprietăți. Creșterea cantității de compus de bor și plumb, precum și a cantității de săpun de plumb în formulele de amestec fără sulfat tribazic de plumb nu duce la îmbunătățirea proprietăților termice (formula de amestec *3*, tabela 1). Nu se constată sinergism pozitiv de stabilizare între sulfatul tribazic de plumb și compușii pe bază de bor și plumb (formulele de amestec *4*, *8*, *9*, tabela 1) și nici între stearatul de plumb și compușii de bor și plumb (formulele de amestec *3*, *5*, *6*, *10*, *11*, tabela 1).

În formula de amestec de referință se folosesc trei părți stearat de plumb la 100 părți polimer pentru produse rigide (formula de amestec *14*, tabela 1).

Introducerea în amestecurile de PCV a unui sinergetic anorganic pe bază de plumb, specific pentru compușii pe bază de bor, duce la produse cu proprietăți termice ridicate și la o prelucrare mai ușoară, prin scăderea temperaturii de prelucrare și a timpului de gelifiere. Alegerea proporțiilor optime, atît pentru produsele flexibile cît și pentru cele rigide, este ilustrată de încercările privind formulele de amestec *15*, *16*, *17*, *18*, *19*, *20*, *21*, *22*, *23*, *24*, *25*, *26*, tabela 1,

Tabela 2*

DATELE EXPERIMENTALE INDUSTRIALE OBȚINUTE CU AGENȚI DE STABILIZARE PE BAZĂ DE BOR, PLUMB ȘI CALCIU

Produsul și formula de amestec tehnologică de referință (standard)	Părți în greutate	Formula de amestec experimentală		Condiții experimentale		
				Procesul de prelucrare și instalația	Temperatura și timpul de prelucrare, °C/min	
					pentru formula de amestec de referință	pentru formula de amestec experimentală
1. Tuburi rigide						
PCV suspensie	100	PCV suspensie	100	Vălțuire și granulare pe valț industrial încălzit cu abur și granulator mecanic	160—170/20	140—150/10
Stearat monobazic de plumb	2,9	Stearat monobazic de plumb	0,25			
Ulei mineral	1,5	Compuși pe bază de bor și plumb	1,5			
		Compuși pe bază de bor și calciu	0,5	Extrudere pe mașină cu melc unic tip PCV diametrul 45, lungimea 20 mm, filiera pentru tub 12 × 1	Temperaturi pe zone de încălzire:	
		Sinergetic pe bază de plumb	0,5		cilindru 160	145
		Ulei mineral	1,5		170	150
					cap 170	150
					170	150
					timpul de trecere a metalului prin extruder	
					5 min	5 min
2. Articole injectate (fitinguri, carcase etc.)						
PCV suspensie (KW=56)	100	PCV suspensie (KW=56)	100	Vălțuire și granulare pe valț industrial încălzit cu abur și granulare din bandă la rece	160—170/20	140—150/10
Stearat monobazic de plumb	1	Stearat monobazic de plumb	0,25			
Ortosilicat de plumb cu săpun de calciu	2,9	Compuși pe bază de bor și plumb	1,5			
		Compuși pe bază de bor și calciu	0,5	Injecție pe mașină cu melc preplastificator și camera de injecție cu piston	Temperatura pe zone:	
					150—155; 85—83°C	145—150;88—80°C
Dibutilftalat	4	Dibutilftalat	4		Timpul de trecere a materialului prin instalație:	
Negru de fum	0,4	Negru de fum	0,4			
Ulei mineral	1,5	Ulei mineral	1,5		5 min	5 min
3. Produse plastifiate (granule, tuburi, foi) opace pentru corpuri tehnice						
PCV suspensie (KW=69)	100	PCV suspensie (KW=69)	100	Vălțuire, granulare, extrudere, calandrare	160 ± 10°C	145 ± 5°C
Dioctilftalat	40	Dioctilftalat	40			
Sulfat tribazic de plumb	4	Compus de bor și plumb	2,5			
Stearat de plumb	1,3	Stearat de plumb	0,25		Timpul de trecere a materialului prin instalație variabil comparativ egal	
Ulei mineral	0,5	Ulei mineral	0,5			
Bioxid de titan	0,3	Bioxid de titan	0,3			
Colorant	0,03	Colorant	0,33			
		Sinergetic pe bază de plumb				

* Experiențele industriale au fost efectuate pe utilajele existente la Fabrica de mase plastice — București.

precum și de compoundurile din tabela 2, în care se elimină complet sulfatul tribazic de plumb, iar stearatul monobazic de plumb este redus la cantitatea minimă de 0,25%, cu rol mai mult de lubrifiant.

În încercările industriale s-au utilizat la produse rigide cantități reduse de sinergetic de plumb, specific pentru compușii de bor utilizați (formulele de amestec *1*, *2*, tabela 2).

Încercările de prelucrare pe utilaje industriale au fost efectuate cu rezultate superioare celor de laborator, datorită faptului că în laborator s-a urmărit stabilirea comportării principiale în condiții de degradare cît mai exigente (temperaturi de prelucrare ridicate și timp mai îndelungat). S-au obținut produse rigide prin procedeul de extrudere și injecții, precum și produse flexibile. Încercările industriale sînt redate în tabelele 2 și 3. În cursul încercărilor industriale s-a putut remarca faptul că amestecurile fără plastifiant în care au fost utilizați compuși pe bază de bor și plumb și bor și calciu se prelucrează mai rapid și mai ușor la temperaturi mult mai scăzute decît cele ale stabilizatorilor utilizați în mod curent. Ca urmare scad consumurile de energie, crescînd în același timp proprietățile termice ale produselor obținute. Amestecurile experimentate au o capacitate mare de plastifiere internă, în special în operațiile în care au loc frecări interne pronunțate, cum sînt vălțuirea și extruderea.

În cuplurile de stabilizare pe bază de compuși ai borului, stearatul de plumb are în principal rolul de lubrifiere. În ceea ce privește proprietățile stabilizatoare ale stearatului de plumb, acestea nu prezintă o variație sensibilă. Constatarea respectivă a dus la concluzia că un adaos de numai 0,25% stearat de plumb în cuplurile de stabilizare este suficient (tabelele 2 și 3).

Fabricarea compușilor pe bază de bor, plumb și calciu este simplă. Autorii au stabilit două procese tehnologice de fabricare a compușilor respectivi.

Referitor la aspectul economic al folosirii compușilor pe bază de bor, plumb și calciu în compoundurile de PCV ca înlocuitori ai stabilizatorilor clasici, se pot menționa ca avantaje valoroase atît reducerea tonajului fizic al stabilizatorilor, cît și a prețului lor de cost. La produsele injectate rezultă o scădere apreciabilă a prețului de cost al stabilizatorilor, cu circa 45% pe tona de PCV, iar la produsele plastifiate, reducerea prețului amestecului stabilizant este de circa 28% pe tona de PCV. Economiile care ar rezulta prin stabilizarea PCV cu compuși pe bază

Tabela 3

CARACTERISTICILE AMESTECURILOR OBȚINUTE ÎN INSTALAȚII INDUSTRIALE

Produsul	Caracteristica	Metoda de analiză	Valorile obținute	
			compound experimental	compound referință
1. Tuburi rigide	Stabilitatea termică la 180°C, min	Recomandare I.S.O. (metoda cu Roșu de Congo)	175	150
	Rezistența la tracțiune, kg/cm²	D.I.N.	450–500	450–500
	Rezistența la lovire pe epruvetă necrestată, kgcm/cm²	D.I.N.	fără rupere	fără rupere
	Absorbția apei în 24 ore, %	STAS	0,1	0,1
2. Produse injectate rigide	Stabilitatea termică la 180°C, min	Recomandare I.S.O. (metoda cu Roșu de Congo)	175	120
	Rezistența la tracțiune, kg/cm²	D.I.N.	450–500	450–500
	Rezistența la lovire pe epruvetă necrestată, kgcm/cm²	D.I.N.	fără rupere	fără rupere
	Absorbția apei în 24 ore, %	STAS	0,1	0,1
3. Produse flexibile	Stabilitatea termică la 200°C, min	Recomandare I.S.O. (metoda cu Roșu de Congo)	60	50
	Absorbția apei în 24 ore, %	STAS	0,1	0,1
	Rezistența la rupere, kg/cm²	STAS	200	200
	Alungirea la rupere, %	STAS	250	250
	Rigiditatea dielectrică, kV/mm	STAS	22	22
	Constanta dielectrică, KD	STAS	3,5	3,5
	Tangenta unghiului de pierdere dielectrică la 800 Hz	STAS	0,050	0,057–0,060

de bor, plumb și calciu sînt importante pentru toate sortimentele de PCV.

Marile rezerve de minereuri borice existente în diverse țări, prețul lor relativ scăzut și tehnologia simplă de obținere a stabilizatorilor determină ca aceste produse să capete o valoare deosebită pentru industria de prelucrare a policlorurii de vinil. De asemenea, cererile crescînde de grăsimi industriale și comestibile pe plan mondial au făcut ca în ultimul timp producția acestora să fie deficitară. Renunțarea la folosirea săpunurilor metalice și trecerea la stabilizarea policlorurii de vinil cu compuși pe bază de bor, plumb și calciu ar elibera pe plan mondial importante cantități de grăsimi, care ar putea fi folosite în alte sectoare, și în special în acela al bunurilor de larg consum.

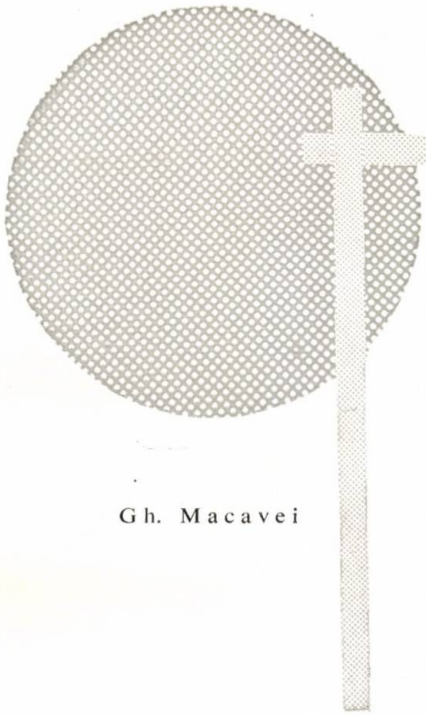
Concluzii

Pentru stabilizarea termică a policlorurii de vinil au fost începute cercetări pentru o nouă grupă de produse pe bază de compuși sinergetici ai borului, necitați în literatura de specialitate pînă în prezent. Amestecurile obținute cu acești compuși ai borului cu plumb și calciu prezintă bune proprietăți de curgere și scăderea temperaturii de prelucrare, respectiv de plastifiere.

Utilizarea stabilizatorilor respectivi duce de asemenea la obținerea unor produse cu stabilitate la lumină și caracteristici electrice bune. La examinarea datelor experimentale se poate remarca și faptul că în formulele de stabilizare cu compușii cercetați este posibilă scăderea remarcabilă a proporției de lubrifianți pe bază de săpun metalic, ceea ce duce la o stabilitate mai mare față de acțiunea oxigenului și a razelor solare; aceasta este confirmată și de comportarea la lumina artificială, precum și de ușoara scădere a valorii tangentei unghiului de pierdere dielectrică.

Bibliografie

1. Chevassus, F. și Broutelles, R.: Stabilizarea policlorurii de vinil, Paris, 1957.
   Pop, I. N., Mayer, I. A. și Grigorescu, S. D.: Contribuții la procesul de stabilizare a polimerilor clorvinilici. În: Rev. Chim. **10**, nr. 12, dec. 1959, p. 685.
2. Bornengo, M. În: Materio plastiche nr. 7, iul. 1958, p. 615.
   Lo Scalzo, E. Considerații asupra teoriei și tehnologiei de stabilizare a PCV. În: Materio plastiche nr. 5, mai 1961, p. 538.
   *** Lucrările Consfătuirii în problema îmbătrînirii și stabilizării polimerilor, Moscova, 1961.
   Lujiten, I. și Pezzaro, S. În: British Platics **30**, 1957, p. 183.
3. *** Industries des plastiques modernes. Numerele speciale din 1955 și 1959.
   Mihail, R., Goldenberg, N. Prelucrarea materialelor plastice, București, Editura tehnică, 1959.
   Cornilescu, D. și Wexler, T. Sinergisme de stabilizatori pentru PCV pe bază de săpunuri metalice fabricate în R.P.R. În: Rev. Chim. **11**, nr. 12, dec. 1961, p. 738.
   *** Enciclopedia annuario delle materie plastiche, 1958.
   Horun, S. Alegerea stabilizatorilor pentru PCV. În: Rev. Chim. **12**, nr. 10, oct. 1961, p. 575.
4. Velea, I., Wexler, T. și Cornilescu, D. Documentație la cererile de brevet nr. 45396 și 45397. O.S.I. 1962.



Considerații asupra procesului de aglomerare a minereurilor

Gh. Macavei

Nota I. **Productivitatea aparatelor de aglomerare. Viteza de aglomerare**

Aglomerarea constituie operația de bază în prelucrarea sorturilor de minereuri și concentrate neferoase, utilizîndu-se de asemenea și la pregătirea șarjelor de minereuri de fier cu granulație mică, pentru furnalele înalte. În procesele de prelucrare a concentratelor de plumb pe cale pirometalurgică, prin metoda topirii reducătoare în cuptorul cu cuvă, sau a celor complexe plumb-zinc după procedeul I.S.P., precum și în pirometalurgia zincului, instalațiile de aglomerare reprezintă un capitol important din punctul de vedere al volumului de investiții, fiind totodată factorul principal care dictează productivitatea ansamblului. Acest fapt determină necesitatea unei atenții deosebite asupra conducerii procesului de aglomerare, asupra stabilirii procesului tehnologic cu alegerea judicioasă a aparatelor anexe, pentru asigurarea unui indice de productivitate ridicat.

Procesul de aglomerare constă în sinterizarea materialului crud sau prăjit, sau în amestecul acestora, împreună cu fondanții necesari prelucrărilor ulterioare, cu ajutorul cuptoarelor de aglomerare de tip masă sau bandă.

Această sinterizare are loc sub acțiunea căldurii dezvoltate în timpul procesului, pe seama reacțiilor exoterme, datorită conținutului de sulf sau cărbune al șarjei, și este purtată de curentul de aer prin stratul de material supus aglomerării.

Dacă se consideră un agregat de aglomerare, cu lungimea utilă L (m), care se mișcă cu viteza V (m/s) și care conține un strat de material cu înălțimea h (m), se poate scrie următoarea relație de legătură între cele trei mărimi:

$$V = w\frac{L}{h} \text{ (m/s)}, \tag{1}$$

în care w (m/s) reprezintă viteza de aglomerare.

Productivitatea aparatului se exprimă prin relația:

$$G = A \cdot \gamma \cdot w \frac{L}{h} 3\,600, \tag{2}$$

în care:

G este producția de aglomerat, kg/h;
A — aria secțiunii ocupate de material, m²;
γ — greutatea volumetrică a materialului aglomerat, kg/m³.

Dacă se notează cu l (m) lățimea benzii de aglomerare și cu φ unghiul taluzului natural al materialului, aria secțiunii ocupate de material este:

$$A = \left(l - \frac{h}{\operatorname{tg}\varphi}\right) h. \tag{3}$$

Înlocuind valoarea lui A în expresia (2), se obține:

$$G = 3\,600 \left(l - \frac{h}{\operatorname{tg}\varphi}\right) \gamma \cdot L \cdot w \text{ (kg/h)} \tag{4}$$

care reprezintă debitul gravimetric al aparatelor de aglomerare cu funcționare continuă de tipul masă sau bandă cu presiune sau depresiune.

Ținînd seamă de faptul că o parte din materialul ce rezultă din aparatul de aglomerare este sub dimensiunea corespunzătoare prelucrării lui ulterioare, fracțiune ce alcătuiește returul, productivitatea reală a aglomeratului este:

$$\Pi_G = G(1 - y) \quad \text{(kg/h)}, \tag{5}$$

în care y este coeficientul de retur. Valoarea lui y este în funcție de materialul supus aglomerării și de natura procesului pirometalurgic. Deoarece returul joacă un rol important în procesul de aglomerare, în procedeele clasice de pregătire a șarjelor pentru aparatele de aglomerare valoarea coeficientului y este destul de ridicată, ceea ce face ca productivitatea aparatelor să fie redusă. Printr-o pregătire judicioasă a materiilor prime ce se introduc în aparatul de aglomerare, această fracțiune se poate reduce la cantitățile minime necesare pentru alcătuirea patului și a nucleelor necesare instalațiilor anexe de granulare, după cum se va arăta în cele ce urmează.

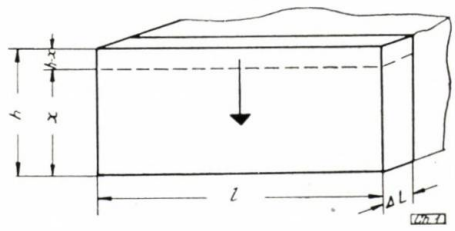


Fig. 1. Săgeata indică sensul de înaintare a procesului de aglomerare.

Din relațiile (4) și (5) se poate scrie expresia productivității unui aparat de aglomerare:

$$\Pi_G = 3\,600\,(1 - y)\left(l - \frac{h}{\operatorname{tg}\varphi}\right)\gamma \cdot L \cdot w \quad \text{(kg/h)}. \tag{6}$$

Stabilirea unei legături funcționale între viteza de aglomerare w și parametrii care o influențează se poate face dacă se ține seamă de caracteristicile termodinamice și hidraulice ale stratului de material supus aglomerării. Considerînd cîteva ipoteze simplificatoare, procesul de aglomerare se rezumă la fenomenele de transmisie a căldurii prin convecție pe toată înălțimea h a stratului de material de pe aparatul de aglomerare și transmisia căldurii prin conductivitate în corpuri solide, în interiorul particulelor ce se aglomerează, precum și la deplasarea fluidului caloric (aer și gaze de ardere), de-a lungul stratului de material de jos în sus, sau de sus în jos (după tipul aglomeratorului).

Presupunem o secțiune longitudinală prin stratul supus aglomerării (fig. 1).

În figura 1, $(h - x)$ este înălțimea unei porțiuni din stratul h, care se aglomerează în timpul Δt și reprezintă stratul de amorsare.

Viteza de aglomerare este dată de relația:

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{h - x}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = w. \tag{7}$$

Dacă $\mathrm{d}Q$ este cantitatea de căldură ce se transmite prin secțiunea de suprafață $l \cdot \Delta L$ (m²), iar θ_i este temperatura inițială a particulelor ce se supun aglomerării și θ — temperatura agentului de încălzire, se pot scrie următoarele ecuații de transmitere a căldurii:

$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = \alpha \cdot l \cdot \Delta L\,(\theta - \theta_i) \tag{8}$$

și:

$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\theta = Cp \cdot l \cdot \Delta L\,(h - x)\,\gamma, \tag{9}$$

în care:

Cp este căldura specifică a materialului ce se aglomerează, kcal/kg°C;

γ — greutatea volumetrică a materialului, kg/m³;

α — coeficientul de transmisie a căldurii, kcal/m² °C·h .

Din relațiile (7), (8) și (9) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\theta - \theta_i} = \frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{w} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{h - x}. \tag{10}$$

Presupunînd $\dfrac{\alpha}{Cp \cdot \gamma \cdot w} = \text{constant}$, ecuația diferențială (10) poate fi integrată îngre limitele: θ_m și θ_f pentru temperatură și $(h - x)$ și x pentru valorile înălțimii stratului de material, în care:

θ_m este temperatura finală a particulelor aglomerate, °C;

θ_f — temperatura agentului caloric și care reprezintă temperatura de aprindere a șarjei, °C.

Ecuația (10) devine prin integrare:

$$\ln \frac{\theta_f - \theta_i}{\theta_m - \theta_i} = \frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{w} \cdot \ln \frac{1}{\dfrac{h}{x} - 1}, \tag{11}$$

de unde prin explicitarea lui w se obține ecuația vitezei de aglomerare:

$$w = \frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{\ln \dfrac{\theta_f - \theta_i}{\theta_m - \theta_i}} \cdot \ln \frac{1}{\dfrac{h}{x} - 1}. \tag{12}$$

Deoarece procesul de aglomerare rezultă în urma parcurgerii de către aer a stratului de granule așezate pe aparatul respectiv, se poate introduce noțiunea de permeabilitate, legată de curgerea fluidelor printr-un strat granular sau poros.

Dacă se notează cu:

π — permeabilitatea stratului de aglomerat;

M — masa totală a stratului supus aglomerării;

S — suprafața totală a acestui strat;

R_{sp} — rezistența specifică a stratului cu expresia:

$$R_{sp} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot h \cdot v'}, \tag{13}$$

în care:

ΔP este căderea de presiune prin strat, kg/m²;

μ — viscozitatea dinamică a agentului caloric respectiv (aer și gaze) kg.s/m²;

v' — viteza de trecere a gazelor prin șarjă, m/s;

h — înălțimea stratului de aglomerat, m;

expresia lui x din (12) devine:

$$x = \pi \cdot \frac{\Delta P}{\mu \cdot v'} \cdot \gamma \cdot \tag{14}$$

Introducînd factorul de frecare F_λ și incluzînd un factor F_{Re} în numărul lui Reynolds, după metoda lui Brownell, privind relațiile de curgere în straturi granulare, permeabilitatea π se poate exprima prin relația:

$$\pi = \frac{\delta^2}{32} \cdot \frac{F_{Re}}{F_\lambda}. \qquad (15)$$

În acest caz, ecuația (14) devine:

$$x = \frac{\delta^2}{32} \cdot \frac{F_{Re}}{F_\lambda} \frac{\Delta P}{\mu \cdot w'} \cdot \gamma \quad \text{(m)}, \qquad (16)$$

în care δ este diametrul particulelor, m.

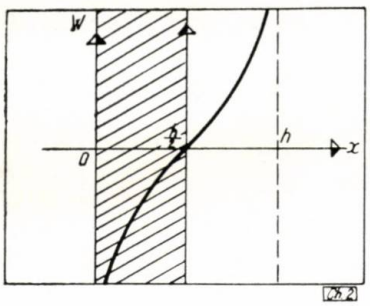


Fig. 2.

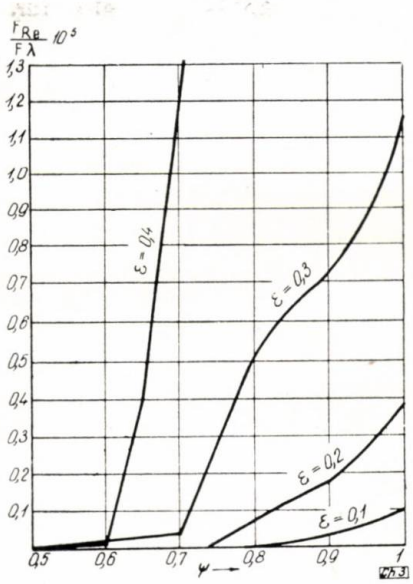


Fig. 3.

prin aplicarea metodei lui Gourney și Lurie, privind încălzirea corpurilor solide, se introduc grupările nedimensionate:

$$X = \frac{\lambda \cdot \tau}{\rho \cdot Cp \cdot r^2} \qquad (17) \quad \text{și:} \quad Y = \frac{\theta_f - \theta_m}{\theta_f - \theta_i}. \qquad (18)$$

Cantitatea de căldură dq transmisă prin suprafața s unei particule sferice, pe direcția razei, pe o distanță dr spre centrul particulei, este:

$$dq = Cp \cdot s \cdot \rho \ (\theta_f - \theta_m). \qquad (19)$$

Din relația (18) și (19) se obține:

$$dq = Cp \cdot s \cdot \rho \cdot Y \ (\theta_f - \theta_i). \qquad (20)$$

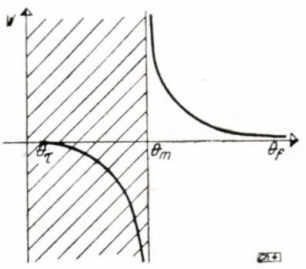


Fig. 4.

Dacă considerăm:

$$\frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{\ln \dfrac{\theta_f - \theta_i}{\theta_m - \theta_i}} = \text{constant},$$

variația funcției $w = f(x)$, respectiv a ecuației $w = \text{const.} \ln \dfrac{1}{\dfrac{k}{x} - 1}$, este reprezentată de o curbă de forma celei din figura 2, de unde se poate vedea că domeniul de existență a lui x se găsește între $h/2$ și h, deci $h/2 < x < h$.

După cum se poate vedea din relația (16) și curba din figura 2, viteza de aglomerare este influențată de raportul F_{Re}/F_λ. În figura 3 sînt redate curbele de variație a raportului F_{Re}/F_λ în funcție de porozitatea ε și sfericitatea ψ a particulelor ce alcătuiesc șarja de material granular. Aceste curbe au fost trasate după diagramele experimentale ale lui Brownell, $F_{Re} = f(\varepsilon, \psi)$ și $F_\lambda = f(\varepsilon, \psi)$.

Dacă se notează cu:

- λ — conductibilitatea termică a materialului din care sînt alcătuite particulele de material supus aglomerării, kcal/m. h.°C;
- τ — durata încălzirii particulei, ore, de la temperatura θ_i°C la θ_m°C, sub acțiunea agentului caloric cu temperatura θ_f°C;
- r — raza particulei presupusă sferică, m;
- ρ — greutatea specifică a materialului din care sînt alcătuite particulele, kg/m³;

Pe de altă parte însă:

$$dq = \alpha \cdot s \cdot \theta_f \cdot d\tau. \qquad (21)$$

Din relațiile (20) și (21) și ținînd seama că:

$$\frac{d\tau}{dr} = 2 \frac{X \cdot \rho \cdot Cp}{\lambda} \cdot r$$

și scriind $r = \dfrac{\delta}{2}$,

se obține expresia:

$$\frac{\theta_f - \theta_i}{\theta_f} = \frac{X}{Y} \cdot \frac{\alpha \cdot \delta}{\lambda},$$

de unde se poate deduce că:

$$\theta_i = \theta_f \left(1 - \frac{X}{Y} \cdot \frac{\alpha \cdot \delta}{\lambda}\right). \qquad (22)$$

Dacă în expresia (12) a vitezei de aglomerare presupunem:

$$\frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \ln \frac{1}{\dfrac{h}{x} - 1} = \text{constant}$$

și θ_m și θ_i temperatura de aglomerare și aceea inițială a particulelor ce se supun aglomerării, viteza de aglomerare devine:

$$w = \text{const.} \frac{1}{\ln \dfrac{\theta_f - \theta_i}{\theta_m - \theta_i}},$$

sau ținînd cont de (22):

$$w = \text{const.} \cdot \frac{1}{\ln \dfrac{1}{1 + \dfrac{Y}{X} \cdot \dfrac{\lambda}{\alpha \cdot \delta} \left(\dfrac{\theta_m}{\theta} - 1 \right)}} \cdot \qquad (23)$$

Reprezentarea grafică a funcției $w = f(\theta_f)$ este redată în figura 4.

Domeniul de existență a funcției $w = f(\theta_f)$ se găsește în regiunea temperaturilor în care $\theta_f > \theta_m$, care de altfel este și condiția ca aglomerarea să se poată produce. Cu cît însă temperatura θ_f crește, viteza de aglomerare w scade.

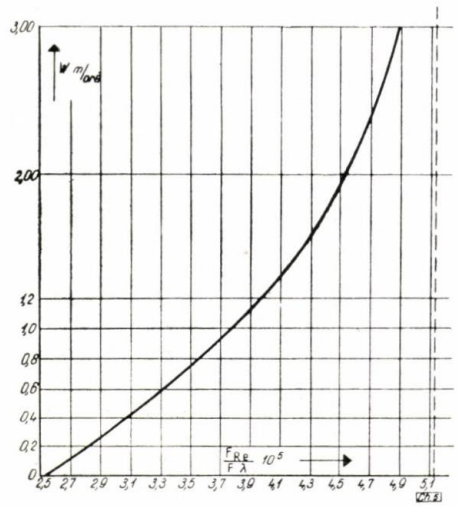


Fig. 5.

După expresiile (12) și (22), în general temperatura de aprindere θ_f a șarjei trebuie să satisfacă relația:

$$\theta_m < \theta_f < \frac{\theta_m}{1 - \dfrac{X}{Y} \cdot \dfrac{\alpha \cdot \delta}{\lambda}} \cdot \qquad (24)$$

$\dfrac{\theta_m}{1 - \dfrac{X}{Y} \cdot \dfrac{\alpha \cdot \delta}{\lambda}}$ este foarte mare și poate fi considerată ∞, respectiv: $\theta_m < \theta_f < \infty$.

Din expresia (22) se poate calcula dimensiunea-limită a particulelor de material supus aglomerării după relația:

$$\delta = \frac{\theta_f - \theta_i}{\theta_f} \cdot \frac{Y}{X} \cdot \frac{\lambda}{\alpha} \text{ (m)}.$$

În cazul în care se urmărește desulfurarea avansată (concentrate zincoase sau plumboase cu conținut mic de cupru), expresia (22) trebuie corelată cu expresia vitezei de desulfurare, pentru concentratul respectiv, care se reprezintă printr-o relație de forma:

$$\tau = \frac{\delta}{k} (1 - \sqrt[3]{1 - g})^2 \cdot I,$$

în care:

τ este timpul, min;
g — gradul de ardere a sulfului;
I — intensitatea relativă de desulfurare față de concentrat sulfuros etalon (de exemplu cu 48% S);
k — un factor ce se determină experimental și care reprezintă constanta vitezei de desulfurare.

În general, viteza de desulfurare în funcție de dimensiunea particulelor se determină experimental. Rezultatele obținute pentru τ se introduc în expresia factorului nedimensional X.

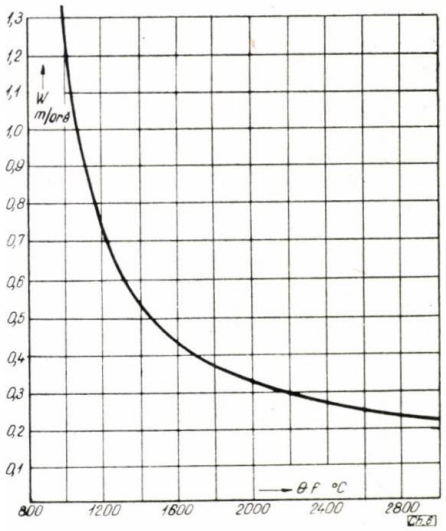


Fig. 6.

Valorile lui δ, calculate după relația (22), sînt în general de ordinul milimetrilor, 0,5—2 mm.

În practică se poate lucra cu dimensiuni ceva mai mari, mai ales în cazul cînd se utilizează la aglomerare șarje cu conținut mai ridicat de material prăjit (3—6 mm).

La unele instalații pirometalurgice care prelucrează concentrate plumboase bogate, granulele de material ce se introduc în aparatul de aglomerare sînt de ordinul a 15—25 mm. În acest caz însă, concentratul este depus în formă de straturi cu grosimea de 5—6 mm pe granule de material aglomerat ce alcătuiește returul, printr-un procedeu complex de pregătire, în instalațiile anexe de peletizare.

Din expresiile stabilite anterior (12), (16) și (22) se poate scrie expresia finală a vitezei de aglomerare:

$$w = \frac{\alpha}{Cp \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{\log \dfrac{1}{1 + \dfrac{Y}{X} \cdot \dfrac{\lambda}{\alpha \cdot \delta} \left(\dfrac{\theta_m}{\theta_f} - 1 \right)}} \cdot$$

$$\cdot \log \frac{1}{\dfrac{h}{\dfrac{\delta^2}{32} \cdot \dfrac{F_{Re}}{F_\lambda} \cdot \dfrac{\Delta P}{\mu \cdot \nu'} \cdot \gamma} - 1} \text{ (m/h)}. \qquad (25)$$

În relația (25) se pot vedea factorii care influențează viteza de aglomerare. Pentru scopuri practice această relație poate fi utilizată sub forma:

$$w = \frac{\alpha}{Cp} \cdot \frac{1}{\log \frac{\theta_f - \theta_i}{\theta_m - \theta_i}} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot$$

$$\cdot \log \frac{1}{\frac{h}{\frac{\delta^2}{32} \cdot \frac{F_{Re}}{F_\lambda} \cdot \frac{\Delta P}{\mu \cdot v'} \cdot \gamma} - 1} \cdot \quad (26)$$

Exemplu numeric

La aglomerarea concentratelor cupro-aurifere pe un aglomerator-masă, cu suprafața utilă de 11 m², temperatura de aprindere θ_f este de 1 100°C, temperatura de aglomerare măsurată în șarje θ_m este de 800°C, iar temperatura inițială a materialului θ_i este de 15°C. Se introduc următoarele valori pentru restul parametrilor:

- λ — conductibilitatea specifică a materialului, 0,5 kcal/m.°C.h;
- α — coeficientul parțial de transfer, 100 kcal/m²°C.h;
- γ — greutatea volumetrică a aglomeratului, 2 000 kg/m³;
- ΔP — căderea de presiune prin șarjă, 50 kg/m²;
- μ — viscozitatea dinamică a gazului ce străbate șarja, 0,000004 kg. s/m²;
- v' — viteza de trecere a gazului în șarjă, m/s;
- h — înălțimea stratului de material, 0,2 m;
- Cp — căldura specifică a materialului supus aglomerării, 0,16 kcal/kg;

raportul $F_{Re}/F_\lambda = 0{,}000046$, calculat pentru $\varepsilon \cong 0{,}4$ și $\varphi \cong 0{,}6$;

$$w = \frac{100}{0{,}16.2\,000} \cdot \frac{1}{0{,}14} \cdot 0{,}958 \cong 2{,}13 \text{ m/h},$$

sau:

$$w = 0{,}6 \text{ mm/h}.$$

În figurile 5 și 6 au fost trasate curbele teoretice $w = f(x)$ și $w = f(\theta_f)$ pentru procesul de aglomerare exemplificat. În figura 5 se poate vedea că la o viteză de aglomerare de 1 m/h pentru o situație inițială, o creștere a permeabilității șarjei cu 27% face să crească viteza de aglomerare teoretic cu 100%. După cum s-a arătat, creșterea permeabilității șarjei poate fi realizată prin mărirea gradului de sfericitate a particulelor ce se introduc în aparatul de aglomerare.

În figura 6 se poate vedea variația vitezei de aglomerare cu temperatura de aprindere a șarjei. O creștere exagerată a acestei temperaturi frînează procesul de aglomerare. În practică se constată acest lucru și se evită prin dozarea corectă a componenților combustibili (sulf, cărbune) și prin adaos de fondanți în șarjă (silice, calcar), pentru regularizarea regimului termic.

Curbele din figurile 5 și 6 au fost trasate după condițiile schițate schematic în figurile 2 și 4 și ținîndu-se seamă de exemplul anterior.

Dacă se revine la expresia (6) a productivității unui aparat de aglomerare și înlocuind ecuația vitezei de aglomerare (în m/s), se obține:

$$\Pi_G = (1 - y)\left(l - \frac{h}{\operatorname{tg}\varphi}\right) \cdot L \cdot \frac{\alpha}{Cp} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{\log \frac{1}{1 + \frac{Y}{X} \cdot \frac{\lambda}{\alpha \cdot \delta}\left(\frac{\theta_m}{\theta_f} - 1\right)}} \cdot \log \frac{1}{\frac{h}{\frac{\delta^2}{32} \cdot \frac{F_{Re}}{F_\lambda} \cdot \frac{\Delta P}{\mu \cdot v'} \cdot \gamma} - 1} \text{ (kg/h)}.$$

Înlocuind datele enumerate și ținînd seamă că coeficientul de retur y este 0,5, lățimea aparatului l este 1 m și unghiul de taluz $\varphi = 45°$, productivitatea calculată după formula (26) este de 1 900 kg/h, respectiv 45 t/24 h.

La aceleași condiții de aglomerare, dacă permeabilitatea șarjei crește cu 6—7%, prin creșterea sfericității particulelor, productivitatea aparatului poate crește teoretic la 2 640 kg/h, respectiv la $\approx$ 63 t/24 h, adică cu 40%.

Se vede deci că productivitatea aparatelor de aglomerare este influențată de viteza de aglomerare, w, condiționată la rîndul ei, după cum s-a arătat, de regimul termic al procesului și în special de caracteristicile hidraulice ale stratului de material supus aglomerării. Deoarece la aparatele de aglomerare utilizate, dimensiunile l (m) și L (m) sînt standardizate, iar coeficientul de retur y este practic constant pentru un anumit proces tehnologic, factorul asupra căruia se poate acționa în scopul reducerii costurilor de prelucrare pentru instalațiile vechi, sau al măririi eficienței investiției pentru cele noi, este viteza de aglomerare.

În consecință, utilizarea procedeelor de granulare la pregătirea șarjelor, destinate procesului de aglomerare a concentratelor feroase sau neferoase, apare deci pe deplin justificată.

Într-o instalație de prelucrare a concentratelor bogate în plumb se utilizează schema de pregătire a materiilor prime pentru șarjarea aparatului de aglomerare, redată în figura 7.

Granularea (peletizarea) se face în doi tamburi (T_1 și T_2) consecutivi, urmați de un taler de granulare, aranjat direct la capătul de alimentare a aparatului de sinterizare. Nucleele granulelor sînt

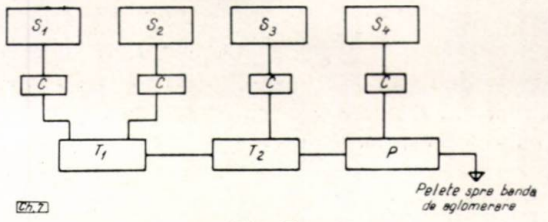


Fig. 7:

C — cîntare automate; T_1 și T_2 — tamburi de granulare; P — taler de granulare; S_1 — siloz de retur; S_2 — siloz de praf volatil; S_3 — siloz de calcar; S_4 — siloz de concentrat.

alcătuite din materialul retur provenit de la sortarea aglomeratului și au dimensiunile cuprinse între 10 și 20 mm.

Pe acest nucleu se depun straturi, cu grosimea de cîțiva milimetri, de praf volatil, făină de calcar și, în final, pe talerul de granulare — concentratul de plumb. Ca liant se utilizează numai apa care se pulverizează în fiecare unitate de granulare. Fiecare unitate de granulare posedă clasoare, iar granulele sub limitele admise sînt returate. Peletele finite, aproximativ de aceeași mărime, cu δ cuprins între 12 și 25 mm și 4—5% umiditate, cad prin intermediul aparatului de șarjare direct pe banda de sinterizare.

Instalația de aglomerare are o productivitate relativ ridicată (circa 14 t/m². 24 h), iar pierderile sînt scăzute. Are avantajul că poate să prelucreze întreaga cantitate de prafuri volatile, care sînt alcătuite în special din sulfat de plumb, și că prin dispunerea straturilor și intercalarea prafului de calcar, care funcționează ca regulator termic, se evită scurgerea produșilor de reacție lichizi în timpul aglomerării.

Pentru o instalație de aglomerare a concentratelor cupru-aurifere, după procedeul clasic, la care s-a constatat o strangulare față de restul agregatelor ce alcătuiesc ansamblul de prelucrare pînă la mată cupro-auriferă, s-a propus schema pentru pregătirea șarjelor redată în figura 8.

Ansamblul de granulare este format din următoarele utilaje:

— tobă de pregranulare conică;
— taler de granulare;
— bandă descendentă de granulare;
— transportor vibrator cu dispozitive de uscare.

Avantajele sistemului de granulare cu talere sînt arătate în mai multe publicații de specialitate [3, 4, 5].

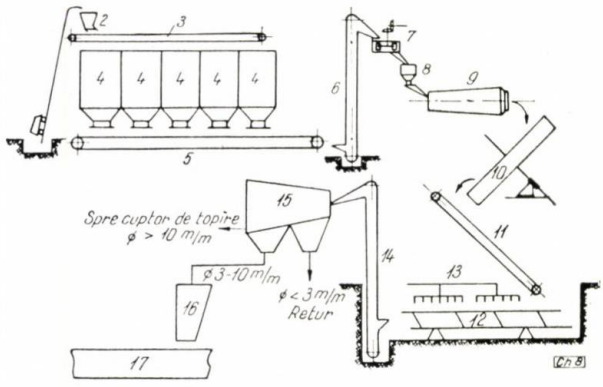


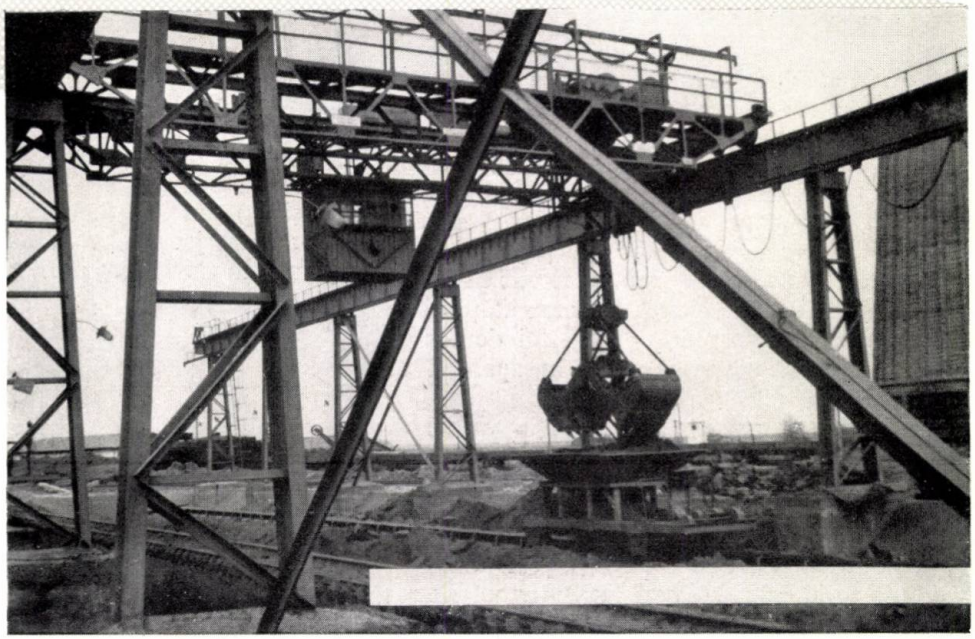
Fig. 8:

1 — schip de alimentare; *2* — buncăr; *3* — bandă alimentare silozuri; *4* — silozuri de materii prime cu dozatoare taler; *5* — bandă de amestec; *6* — elevator; *7* — amestecător Eirich; *8* — buncăr dozator; *9* — pregranulator conic; *10* — granulator taler; *11* — benzi de granulare; *12* — transportor vibrator; *13* — arzătoare cu gaz; *14* — elevator; *15* — sortator ciur; *16* — buncăr de amestec; *17* — aparatul de aglomerare.

Completarea sistemului cu o tobă de pregranulare conică mărește capacitatea ansamblului de granulare. Utilizarea, în continuarea talerului, a două benzi descendente și a transportorului cu dispozitivele de uscare ajută la rezistența mecanică a granulelor formate, necesare în continuare în procesul de clasare pe dimensiuni.

Bibliografie

1. B r a t u, E. Operații și utilaje în industria chimică, vol. I și II, București, Editura tehnică, 1960—1961.
2. K a s a t k i n, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică (traducere din limba rusă). București, Editura tehnică, 1953.
3. R u m p f, H. Grundlagen und Methoden des Granulirens. În: Chemie Ing. Technik **30**, nr. 3, mart. 1958, p. 144—158.
4. R u m p f, H. Ibidem, nr. 5, mai 1958, p. 329—336.
5. L i n d v a l, B. și W a l l d é n, S. Bleigewinnung bei der Bolidens Gruvaktiebolag. În: Erzmetall, **11**, nr. 6, iun. 1958 p. 264.



Uzinele de superfosfat și acid sulfuric-Năvodari — secția de încărcare a superfosfatului.

A. Constantinide, D. Arizan și P. Adrian

FOLOSIREA RADIOIZOTOPILOR ÎN TEHNOLOGIA CHIMICO-FARMACEUTICĂ LA OBȚINEREA ACIDULUI GLUTAMIC DIN CAZEINĂ

Acidul glutamic este un medicament cu utilizare largă. Este indicat în stări de depresiune psihică, surmenaj cerebral și deficiență mintală, întrucît joacă un rol important în metabolismul creierului. Se indică de asemenea în tratamentul simptomatic al epilepsiei psihomotorii și al epilepsiei cu caracter de « petit mal », deoarece s-a constatat că în aceste cazuri vioiciunea mintală și fizică este ameliorată. Se mai indică în tratamentul insuficienței hepatice, a comei hepatice și a sechelelor poliomelitei.

Acidul glutamic se utilizează atît ca atare cît și sub formă de săruri. Sarea de calciu se utilizează ca furnizor de calciu pentru organism, iar clorhidratul se utilizează ca acidifiant în tratamentul hipoclorhidriei. În sfîrșit, în afară de toate aceste utilizări ca medicament, acidul glutamic se mai utilizează sub formă de sare monosodică în industria alimentară, drept agent ce intensifică gustul și mirosul plăcut al unor alimente.

Datorită acestor întrebuințări multiple, acidul glutamic se prepară în mari cantități în lumea întreagă.

Acidul glutamic se poate obține prin hidroliză din proteinele naturale: gluten și cazeină, de asemenea din reziduurile de melasă și, în sfîrșit, pe cale de sinteză. Aceasta din urmă este mai puțin rentabilă. În țara noastră se prepară fie din gluten, fie din cazeină, producția atingînd valori apreciabile. Lucrarea de față se referă la obținerea acidului glutamic din cazeină.

În principiu, acidul glutamic se obține prin hidroliza cazeinei în mediu acid, cînd legăturile peptidice ale proteinei se rup și se pun în libertate aminoacizii din care este constituită. Prin variații de *p*H se obține acidul glutamic cu un randament de circa 40%, față de acidul glutamic existent în cazeină. Randamentul acesta scăzut a dus la necesitatea controlului eficienței operațiilor procesului tehnologic.

Folosind metoda cromatografică pentru efectuarea acestui control, nu s-au obținut rezultate concludente, întrucît aminoacizii însoțiți de săruri neutre formează combinații moleculare al căror R_F este diferit de al aminoacizilor puri. Faptul că în hidrolizat sînt prezenți mulți aminoacizi și că moleculele sărurilor neutre pot forma diverse combinații cu 1, 2, 3 și chiar 4 molecule de aminoacid complică separarea cromatografică și interpretarea cromatogramelor, făcînd metoda inutilizabilă.

Din cauza aceasta s-a recurs la metoda trasorilor radioactivi. Deși literatura de specialitate nu dă indicații cu privire la utilizarea atomilor marcați în acest caz, s-a recurs la această metodă ținînd seamă de rezultatele pe care le dă în alte cazuri mai simple. Ca substanță trasoare s-a folosit acid glutamic marcat, care însoțește acidul glutamic rezultat prin hidroliza proteinei, în toate operațiile procesului tehnologic. Acidul glutamic s-a marcat la carboxil, introducîndu-se în molecula sa izotopul radioactiv ^{14}C.

În literatură [1] se găsesc descrise sintezele următoarelor molecule de acid glutamic —^{14}C:

Acid glutamic-5 -^{14}C.
Acid glutamic-1,2-^{14}C.
Acid glutamic-1,5-^{14}C.
Acid glutamic-3,4-^{14}C.

De asemenea se descrie și sinteza unui acid glutamic marcat, care este un amestec de molecule 3-^{14}C și 4-^{14}C [2].

Schemele de reacții sînt următoarele:

Acid glutamic-5-^{14}C

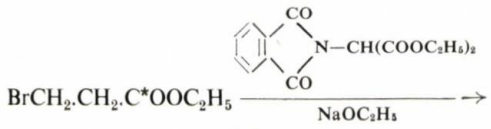
Metoda I

$$HOCH_2.CH_2Cl \xrightarrow{KC^*N} HOCH_2.CH_2C^*N \xrightarrow{HBr}$$

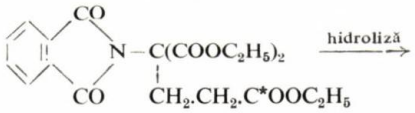
(I)

$$BrCH_2.CH_2.C^*OOH \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

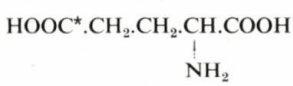
(II)



(III)



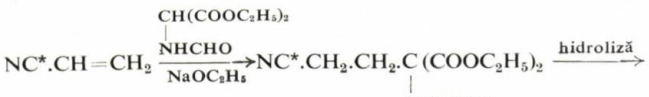
(IV)



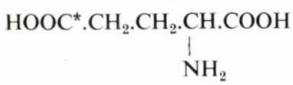
(V)

În această sinteză se pornește de la cianură de potasiu-^{14}C, care reacționează cu etilen-clorhidrină. Se obține etilen-cianhidrină-1-^{14}C (I) care prin tratare cu acid bromhidric trece în acid 3-brom-propionic-1-^{14}C (II). Prin esterificare cu alcool etilic se obține 3-brom-propionat de etil-1-^{14}C (III), care se condensează cu ftalimido-malonat de etil. Produsul de condensare (IV) se hidrolizează în prezență de acid clorhidric, obținîndu-se acid glutamic-5-^{14}C (V).

Metoda II



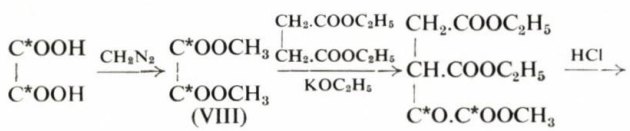
(VI) (VII)



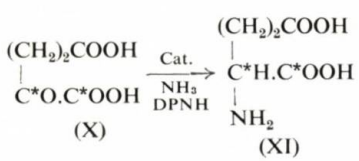
În această sinteză se pornește tot de la cianură de potasiu-^{14}C, care reacționează cu oxid de etilenă în prezență de sulfat de magneziu și trece în etilen-cianhidrină-1-^{14}C [3]. Prin deshidratare se obține acrilonitril-1-^{14}C (VI), care prin condensare cu form-amido-malonat de etil trece în produsul (VII), care se hidrolizează în prezență de acid clorhidric, obținîndu-se acidul glutamic-5-^{14}C.

Acid glutamic-1,2-^{14}C

Metoda I



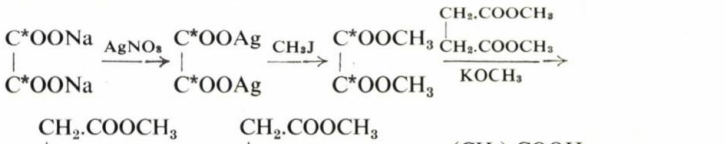
(VIII) (IX)

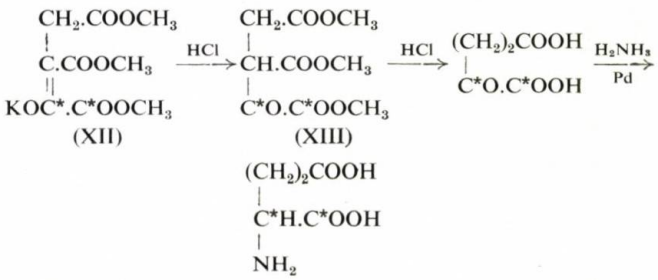


(X) (XI)

Acidul oxalic-^{14}C reacționează cu diazo-metan. Oxalatul de metil-^{14}C (VIII) se condensează cu succinat de etil, obținîndu-se esterul 3-carboetoxi-2-ceto-glutarat-1,2-^{14}C (IX), care la tratare cu acid clorhidric trece în acid 2-ceto-glutaric-1,2-^{14}C (X). Acesta, prin tratare cu clorură de amoniu și difosfopiridin nucleotidă redusă în prezența dehidrogenazei acidului glutamic, trece în acid *L*-glutamic-1,2-^{14}C (XI).

Metoda II

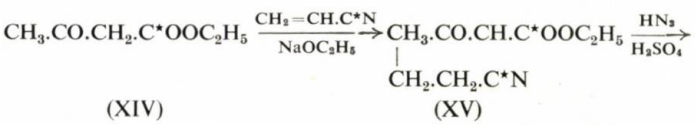




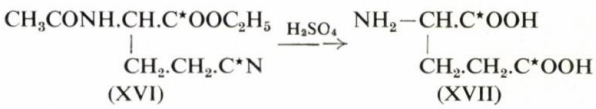
(XII) (XIII)

Oxalatul de sodiu-^{14}C trece în oxalat de argint-^{14}C și, mai departe, acesta trece în oxalat de metil-^{14}C, care se condensează cu succinat de metil, obținîndu-se metil 3-carbometoxi-2-oxopotasiu-glutarat-1,2-^{14}C (XII). Prin tratare cu acid clorhidric, acesta trece în metil 3-carbometoxi-2-ceto-glutarat-1,2-^{14}C (XIII) și, mai departe, în acid 2-oxoglutaric-1,2-^{14}C, care prin reducere catalitică aminantă se transformă în acid glutamic-1,2-^{14}C.

Acid glutamic-1,5-^{14}C



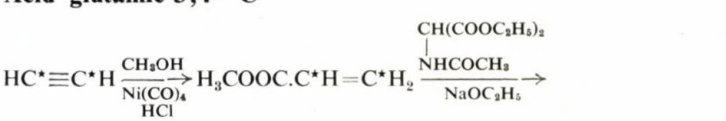
(XIV) (XV)



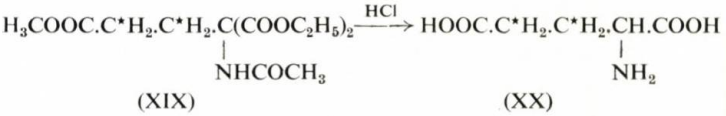
(XVI) (XVII)

Acetilacetatul de etil-1-^{14}C (XIV) se condensează cu acrilonitril-1-^{14}C și se obține etil 2-(2-ciano-^{14}C-etil) acetoacetat-1-^{14}C (XV). Acesta, prin tratare cu acid azothidric, trece în etil 2-acetamido-4-ciano-^{14}C-butirat-1-^{14}C (XVI), care — cu acid sulfuric — trece în acid glutamic-1,5-^{14}C (XVII).

Acid glutamic-3,4-^{14}C



(XVIII)



(XIX) (XX)

Acetilena-^{14}C reacționează cu nichel-carbonil și alcool metilic în prezența acidului clorhidric și trece în acrilat de metil-2,3-^{14}C (XVIII), care se condensează cu acetamido-malonat de etil, obținîndu-se

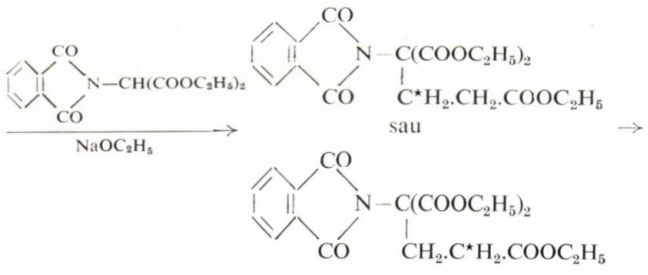
produsul (XIX). Acesta, prin hidroliză în prezența acidului clorhidric, trece în acid glutamic-3,4-^{14}C (XX).

Acid glutamic-3 și 4-^{14}C

$$CH_3MgJ \xrightarrow{C^*O_2} \underset{(XXI)}{CH_3C^*OOMgJ} \rightarrow CH_3.C^*OOH \rightarrow CH_3.C^*OOC_2H_5 \rightarrow$$

$$CH_3.C^*H_2OH \rightarrow CH_2=C^*H_2 \rightarrow \begin{matrix} HOC^*H_2.CH_2Br \\ \text{sau} \\ HOCH_2.C^*H_2Br \end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix} HOC^*H_2.CH_2.CN \\ \text{sau} \\ HOCH_2.C^*H_2.CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} BrC^*H_2.CH_2.COOH \\ \text{sau} \\ BrCH_2.C^*H_2.COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} BrC^*H_2.CH_2.COOC_2H_5 \\ \text{sau} \\ BrCH_2.C^*H_2.COOC_2H_5 \end{matrix}$$



Bioxidul de carbon-^{14}C reacționează cu iodură de metil-magneziu și trece în compusul (XXI), care apoi este descompus la acid acetic-1-^{14}C. Acesta se esterifică la acetat de etil-1-^{14}C, care se hidrogenează la alcool etilic-1-^{14}C. Alcoolul etilic se deshidratează la etilenă-^{14}C, care prin tratare cu acid hipobromos trece în etilen-bromhidrină-1-^{14}C și etilen-bromhidrină-2-^{14}C. Urmează apoi un șir de reacții paralele, care, în sfîrșit, duc la un amestec de acid glutamic-3-^{14}C (XXII) și acid glutamic-4-^{14}C (XXIII).

În sfîrșit, în literatură [2] se menționează și acidul glutamic marcat la toți cei cinci atomi de carbon. Acesta se obține prin biosinteză, prin creșterea unei alge în atmosferă de bioxid de carbon-^{14}C. Alga este supusă apoi la hidroliză, și din hidrolizat se izolează acidul glutamic-1,2,3,4,5-^{14}C.

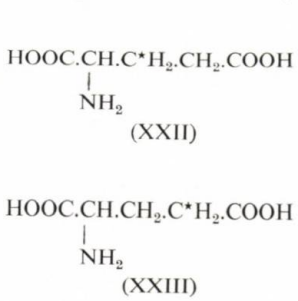
Moleculele de acid glutamic, marcate în diverse poziții, pot fi folosite pentru controlul eficienței operațiilor procesului tehnologic al acidului glutamic. Totuși, din cauza randamentului bun, a accesibilității materiilor prime, a condițiilor de periculozitate mai redusă, cît și a unei presupuse decarboxilări, s-a ales sinteza acidului glutamic-5-^{14}C, pornindu-se de la etilen-clorhidrină și cianură de potasiu-^{14}C.

Sinteza acidului glutamic-5-^{14}C s-a executat în două rînduri. Prima oară s-a pornit de la 3 mCu $K^{14}CN$, cu activitate specifică de 10 mCu/g, pentru verificarea condițiilor de reacție stabilite anterior, obținîndu-se acid glutamic cu o activitate specifică de 0,3 mCu/g. A doua oară s-a pornit de la 10 mCu $K^{14}CN$, cu activitate specifică de 50 mCu/g, obținîndu-se acid glutamic cu activitate specifică de 1 mCu/g. Randamentul în acid glutamic raportat la cianura de potasiu este de circa 40%.

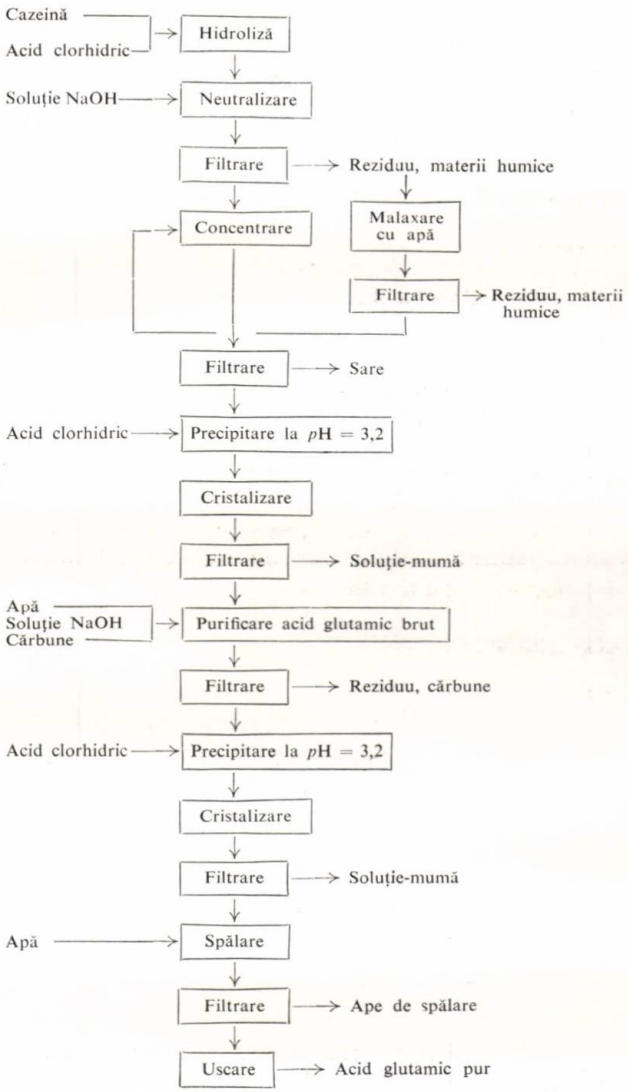
Pentru controlul eficienței operațiilor procesului tehnologic, într-o probă de hidrolizat se introduce un volum cunoscut de soluție de acid glutamic-5-^{14}C cu activitate cunoscută, se amestecă bine, pentru o omogenizare perfectă, cînd se realizează o diluție izotopică a moleculelor marcate cu moleculele nemarcate, și se continuă apoi succesiunea de operații de la prelucrarea hidrolizatului.

Conform procesului tehnologic, hidrolizatul se prelucrează astfel:

După fierberea îndelungată a cazeinei cu soluție de acid clorhidric, hidrolizatul obținut se neutralizează cu soluție de hidroxid de sodiu și apoi se separă de materiile humice prin filtrare. Reziduul de materii humice se spală o singură dată cu apă fierbinte. Se reunește lichidul-mumă cu lichidul de spălare, și după concentrare la vid se separă de sare prin filtrare. Filtratul se aduce la punctul izoelectric, se lasă la cristalizat și apoi se separă acidul glutamic brut. Pentru purificare, substanța se dizolvă în apă prin neutralizare cu soluție de hidroxid de sodiu și se decolorează cu cărbune. După filtrare, soluția se aduce la punctul izoelectric, se lasă la cristalizat și apoi se separă acidul glutamic, care se spală cu apă și se usucă.



Fluxul tehnologic este următorul:



Procesul tehnologic prevede o singură spălare cu apă a materiilor humice. Pentru a constata în ce măsură s-a epuizat reziduul de materii humice, s-au făcut o a doua și o a treia spălare, folosind aceleași cantități de apă ca și la prima spălare. Prin determinarea activității s-a constatat că filtratul de la spălarea a doua mai conține circa 2,25%, iar filtratul de la spălarea a treia mai conține circa 0,7% din acidul glutamic existent în hidrolizat.

Procesul tehnologic nu prevede spălarea sării. Efectuînd o spălare a sării cu o mică cantitate de apă, s-a constatat că filtratul mai conține circa 6%. Pentru a vedea în ce măsură s-a epuizat sarea, aceasta s-a dizolvat în apă și s-a determinat activitatea soluției. S-a constatat că în sare au mai rămas circa 4%.

Prin determinarea activității lichidului-mumă de la filtrarea acidului glutamic brut, s-a constatat că acest lichid conține circa 35% din acidul glutamic existent în hidrolizat.

Procesul tehnologic nu prevede spălarea cărbunelui. Efectuînd o spălare a cărbunelui cu o mică cantitate de apă, s-a constatat că filtratul mai conține circa 1%.

Prin determinarea activității lichidului-mumă de la filtrarea acidului glutamic pur s-a constatat că acest lichid conține circa 4%.

Determinarea activității apei de spălare a acidului glutamic pur a arătat existența a circa 0,5% în acest lichid.

Măsurătorile de activitate au fost efectuate cu ajutorul unui contor Geiger-Müller cu fereastră, de 2,8 mg/cm², de tip VA-Z 320, instalat într-un turn de plumb, și a unui dispozitiv de numărare tip Vakutronik.

Toate măsurătorile au fost efectuate în condiții geometrice identice.

Pentru verificarea rezultatelor obținute, s-a efectuat controlul eficienței operațiilor procesului tehnologic la cîte două probe, în laborator și la întreprinderea producătoare.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1, în procente din acidul glutamic existent în hidrolizat.

Diferențele dintre datele probelor se datoresc atît modului puțin diferit în care precipită materiile humice, cît și diferențelor mici, inevitabile, la prelucrarea hidrolizatelor.

Din tabela 1 rezultă că circa 15% din acidul glutamic existent în hidrolizat se află în reziduul materiilor humice, în sare și în cărbune.

Circa 40% din acidul glutamic existent în hidrolizat rămîne în lichidele-mumă de la filtrarea acidului glutamic brut și pur.

Această cantitate masivă care rămîne în lichidele-mumă se datorește faptului că acidul glutamic formează cu clorura de sodiu din soluțiile respective combinații moleculare [4].

Aceste combinații moleculare conțin pentru o moleculă de sare una, două, trei sau patru molecule de aminoacid.

Fiind foarte solubile în apă, aceste combinații moleculare rămîn în soluție în lichidele-mumă respective.

În lumina acestor date se poate explica mai ușor randamentul scăzut obținut în cadrul procesului tehnologic actual de obținere a acidului glutamic prin hidroliza cazeinei.

Pentru evitarea pierderilor masive din cauza formării combinațiilor moleculare, s-ar putea să nu se mai neutralizeze după separarea de materii humice, ci să se continue operațiile procesului tehnologic în mediu acid. Totuși, din cauza acțiunii puternic corosive a acidului clorhidric, aplicarea industrială a acestei variante este problematică.

În procedeul actual, lichidele-mumă s-ar putea valorifica prin neutralizarea acestora cu hidroxid de sodiu și concentrare la sec. Rezultă un amestec de glutamat monosodic și de clorură de sodiu, care se poate întrebuința în industria alimentară, pentru intensificarea gustului și a mirosului plăcut al unor alimente [5].

Tabela 1

Nr. crt.	Faza tehnologică	Operația	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Media procentuală pierderi acid glutamic
1	Neutralizare	Spălare II reziduu	2,21	2,25	2,2	2,34	2,25
		Spălare III reziduu	0,7	0,5	1,1	0,5	0,7
2	Concentrare	Spălarea sării	5,6	6,2	3,7	8,1	5,9
		Dizolvarea sării	4	4,6	2,1	6,5	4,3
		Lichid-mumă de la acid glutamic brut	34	35	33	38	35
3	Purificare	Ape spălare cărbune	0,75	0,87	0,42	1,36	0,85
		Lichid-mumă de la acid glutamic pur	4,1	4,4	3,5	5,2	4,3
		Ape spălare	0,54	0,42	0,32	0,72	0,5

Concluzii

S-a sintetizat acidul glutamic-5-^{14}C pornind de la etilen-clorhidrină și cianură de potasiu-^{14}C. Randamentul în acid glutamic raportat la cianura de potasiu este de circa 40%.

S-a controlat eficiența operațiilor procesului tehnologic, de preparare a acidului glutamic prin hidroliza cazeinei, cu ajutorul acidului glutamic marcat.

S-a determinat că circa 15% din acidul glutamic existent în hidrolizat rămîne în reziduul de materii humice, sare și cărbune. Circa 40% din acidul glutamic existent în hidrolizat rămîne în lichidele-mumă de la filtrarea acidului glutamic brut și pur. Procentajul acesta mare din lichidele-mumă se dato-

reşte faptului că acidul glutamic formează cu clorura de sodiu combinaţii moleculare uşor solubile.

Pentru evitarea pierderilor masive din cauza formării combinaţiilor moleculare, s-ar putea conduce operaţiile procesului tehnologic în mediu acid.

În procedeul actual, lichidele-mumă s-ar putea valorifica prin prelucrare la glutamat monosodic şi întrebuinţare în industria alimentară.

Bibliografie

1. Murray, A. III şi Williams, D. L. Organic Syntheses with Isotopes New York, I, 1958, p. 257.
2. Sadikova, N. V. În: Dokladî Akademii Nauk S.S.S.R., **116**, 1957, p. 830.
3. Terentiev, A. P. şi Venogradova, E. V. În: Jurnal obşcei himii S.S.S.R., **14**, 1944, p. 1 044.
4. Grignard, V., Dupont, G. şi Locquin, R. Traité de Chimie Organique, Paris, **13**, 1950.
5. Kirk, R. E. şi Othmer, D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, New York, **11**, 1953.

Mărci de fabrică şi de comerţ romîneşti înregistrate internaţional la Geneva

Valabile fiecare în majoritatea ţărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA FA cu emblemă, înregistrată internaţional sub nr. **247447/1961.**
Titular: **Fabrica de antibiotice «Iaşi», Iaşi.**

Mărfurile protejate: antibiotice uz uman, produse farmaceutice pe bază de antibiotice şi fără antibiotice, produse furajere uz zootehnic, antibiotice uz veterinar, unguente uz uman şi veterinar, supozitoare, ovule.

Înregistrată în R.P.R. sub nr. **6041/1961.**

MARCA REACTIVUL cu emblemă, înregistrată internaţional sub nr. **249773/1961.**
Titular: **I.I.S. «Reactivul», fabrică de produse chimice fine şi reactivi, Bucureşti.**

Mărfurile protejate: produse chimice fine şi reactivi pentru analiză (acizi, baze, săruri, solvenţi, coloranţi, indicatori) de natură organică sau anorganică, simple, asociate sau în amestecuri, sau soluţii gata de utilizare.

Înregistrată în R.P.R. sub nr. **10996/1961.**

MARCA COLOROM, CODLEA cu emblemă înregistrată internaţional sub nr. **255082/1962.**
Titular: **Fabrica de produse chimice «Colorom», Codlea.**

Mărfurile protejate: coloranţi organici, hîrtie heliografică, intermediari pentru industria coloranţilor; produse auxiliare pentru industria cauciucului.

Înregistrată în R.P.R. sub nr. **333/1962.**

MARCA ROLAN, înregistrată internaţional sub nr. **229934/1960.**
Titular: **Uzina de fibre sintetice «Săvineşti», Săvineşti.**

Mărfurile protejate: răşină poliacrilonitrilică sub formă de fire continue şi fibre scurte, astfel: tricotaje, tricotaje pentru copii, bonete, pulovere, şaluri, mănuşi, haine de sport (treninguri), costume de baie; ţesături; lenjerie de damă şi bărbătească, bluze, stofe pentru haine, gabardină, haine de ski, şorturi; amestecuri pentru stofe şi tricotaje cu lînă, bumbac, celofibră şi alte fire artificiale şi sintetice; covoare, mătase acetat, mătase cuproamoniacală, umplutură pentru plăpumi, blănuri, pături, perdele, draperii, drapele, stofe pentru mobile; ţesături pentru filtre, foi de cort; catifele, îmbrăcăminte de protecţie pentru acizi.

Înregistrată în R.P.R. sub nr. **17904/1959.**

MARCA ROMPARKIN înregistrată internaţional sub nr. **249772/1961.**
Titular: **Fabrica de medicamente «Terapia», Cluj.**

Mărfurile protejate: produse farmaceutice sub formă de fiole injectabile, comprimate şi drajeuri.

Înregistrată în R.P.R. sub nr. **6535/1961.**

MARCA ROMATAN, înregistrată internaţional sub nr. **248354/1961.**
Titular: **«SIN», fabrică de produse chimice organice de sinteză, Bucureşti.**

Mărfurile protejate: toate felurile de tananţi sintetici.

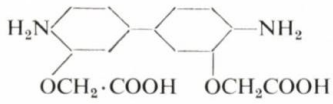
Înregistrată în R.P.R. sub nr. **2029/1961.**

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete şi invenţii pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerţ a R.P.R.

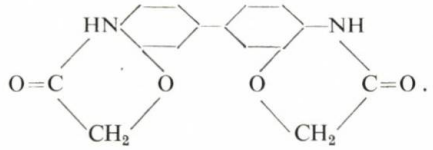
H. Sanielevici, L. Floru și M. Cibu

Contribuții la obținerea acidului benzidindiglicoolic

Acidul benzidindiglicoolic (ABD) sau acidul *p, p'*-diaminodifenildihidroxiacetic:



nu poate exista ca atare deoarece se transformă într-o dilactamă:



Sarea de potasiu sau de sodiu, avînd forma neciclizată, se utilizează drept intermediar important pentru unii coloranți substantivi, dîndu-le posibilitatea de a se complexa pe fibră cu săruri de cupru. Colorațiile astfel obținute sînt rezistente la lumină și la spălare.

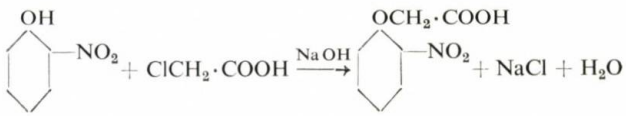
Dintre coloranții care conțin ABD drept diazocomponentă se pot aminti: Albastru benzocuprol FBL (acid benzidindiglicoolic ⇄ 2 moli acid *N,p*-anisyl J), Albastru marin benzocuprol 3RL (acid benzidindiglicoolic ⇄ 2 moli acid 1-clor-J), Roșu benzocuprol 2GL (acid benzidindiglicoolic ⇄ 2 moli 1-fenil-3-metil-5-aminopirazolonă) [1].

Se cunosc două procedee de preparare a ABD (respectiv a sării lui de sodiu sau de potasiu).

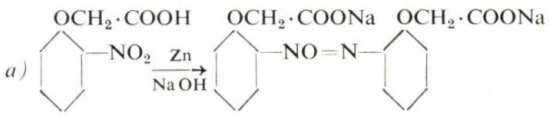
Prima metodă pornește de la dianisidină [2], care prin tratare cu $AlCl_3$ se dezalchilează la 33'-dihidroxibenzidină, și prin acilare cu anhidridă acetică formează 33'-dihidroxi-44'-diacetanilidă. După condensare cu acid monocloracetic în mediu alcalin și hidroliza grupei acetil, se obține sarea de sodiu a ABD. Există și o variantă a acestui procedeu [3], care tratează în mediu de clorbenzen dianisidina cu clorura acidului monocloracetic. Produsul obținut, 44'-dicloracetamida-33'-dimetoxidifenil, în prezența clorurii de aluminiu se descompune în dilactama ABD, care în mediu de NaOH trece în sarea de sodiu a ABD.

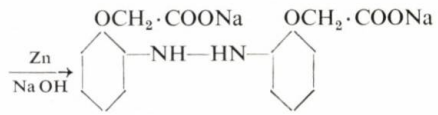
Cea de-a doua metodă de preparare a sărurilor alcaline ale ABD pornește de la *o*-nitrofenol și cuprinde următoarele faze:

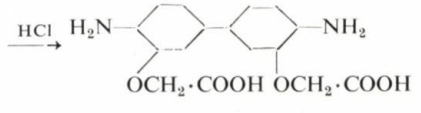
a) Condensarea *o*-nitrofenolului cu acid monocloracetic în mediu alcalin la acid *o*-nitrofenoxiacetic:



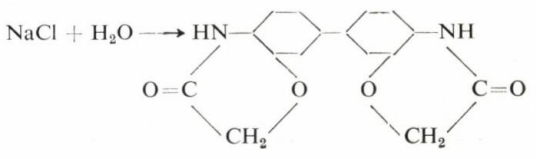
b) Reducerea acidului *o*-nitrofenoxiacetic cu zinc în mediu alcalin la derivatul hidrazo și transpoziția acestuia la ABD, cu formarea imediată a dilactamei acestui acid:



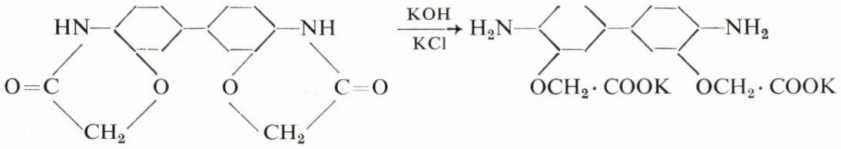




b) $ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$; $NaOH + HCl \longrightarrow$



c) Hidroliza dilactamei ABD și obținerea sării dipotasice:

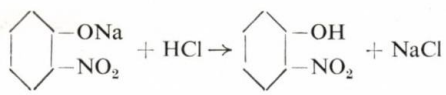


În cercetările efectuate s-a propus urmarea celei de-a doua căi, întrucît este mai ușor industrializabilă și folosește materii prime mai accesibile.

Condensarea *o*-nitrofenolului cu acid monocloracetic pentru obținerea acidului *o*-nitrofenoxiacetic a fost studiată în literatura de specialitate, însă datele referitoare la cercetările efectuate sînt destul de contradictorii. Astfel, F r i t s c h e [4] consideră ca necesară efectuarea condensării între sărurile de sodiu ale ambilor reactanți, la fierbere, prin alimentare continuă cu cloracetat de sodiu, întrucît acesta se consumă în reacție cu apa:

$$ClCH_2-COONa + H_2O \rightarrow HOCH_2-COONa + HCl.$$

Acidul clorhidric, la rîndul său, descompune nitrofenolatul la nitrofenol liber:



Problema principală constă în găsirea unor astfel de condiții care să favorizeze reacția de condensare și să micșoreze, pe cît posibil, viteza reacției de hidroliză a monocloracetatului.

T h a l e [5] consideră că excesul de acid monocloracetic nu duce la o mărire a randamentului și propune efectuarea reacției în cantități echimoleculare de reactanți. În aceste condiții se obține [6] un randament de 45% în acid *o*-nitrofenoxiacetic.

Alte indicații [7, 8] propun efectuarea condensării în soluții concentrate și cu o neutralizare prealabilă a *o*-nitrofenolului. Se recomandă ca reacția să se desfășoare la fierbere timp de 11—13 ore, la un $pH = 7,2$ și cu un exces de 10% *o*-nitrofenol. Randamentul în acest caz nu depășește 55%. După [9] condensarea are loc cu un exces mare de acid monocloracetic — 2 moli la 1 mol de *o*-nitrofenol —, randamentul nedepășind 54% și totodată pierzîndu-se o cantitate nerecuperabilă de acid monocloracetic.

În literatura de specialitate se indică două posibilități de reducere în mediu alcalin a acidului *o*-nitrofenoxiacetic. În [9] reducerea se efectuează cu amalgam de sodiu, care necesită un consum mare de energie electrică și dă randamente mici, iar în [10] reducerea se face cu pulbere de zinc în mediu bazic, la fierbere, urmată de transpoziția hidrazoderivatului la dilactama ABD. Randamentele indicate sînt de asemenea mici.

Atît în [9] cît și în [10] se arată că hidroliza dilactamei ABD are loc la fierberea soluției de dilactamă în hidroxid de potasiu, urmată de salifierea soluției obținute cu KCl. Detalii în privința hidrolizei nu se dau.

Ținînd seamă de datele din literatura de specialitate suficient de reduse, s-a propus găsirea condițiilor optime pentru obținerea sării dipotasice a ABD pornind de la *o*-nitrofenol, conform schemei arătate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Condensarea *o*-nitrofenolului cu acid monocloracetic. Obținerea acidului *o*-nitrofenoxiacetic

S-a făcut o serie de încercări pentru a elucida influența pe care o au diferiții factori asupra condensării. S-au studiat condițiile de separare în stare pură a acidului *o*-nitrofenoxiacetic, rolul *p*H-ului, al temperaturii, al duratei reacției, al raportului reactanților etc.

1. Separarea acidului o-nitrofenoxiacetic

După terminarea reacției de condensare, soluția alcalină conține, alături de sarea de sodiu a acidului *o*-nitrofenoxiacetic, și o cantitate de *o*-nitrofenolat de sodiu nereacționat. Separarea lor prin cristalizare [6] sau prin antrenarea cu vapori a *o*-nitrofenolului nereacționat este o operație greoaie, care ar complica schema tehnologică. În [9] se arată că această separare este posibilă precipitînd *o*-nitrofenolul cu HCl pînă la un $pH = 4-5$, separîndu-l prin filtrare, iar filtratul se acidulează puternic sub $pH=3$, cînd precipită acidul *o*-nitrofenoxiacetic pur, fără urme de *o*-nitrofenol. În acest mod, pe de o parte se poate recupera întreaga cantitate de *o*-nitrofenol ce nu a intrat în reacție, iar pe de altă parte acidul *o*-nitrofenoxiacetic ce se obține are o puritate avansată (p.t. = 156°C).

2. Influența alcalinității

Întrucît mediul puternic alcalin la începutul reacției favorizează hidroliza acidului monocloracetic, *o*-nitrofenolul s-a neutralizat cu NaOH numai în proporție de 65%. Pe măsura adăugării cloracetatului de sodiu, alcalinitatea scade sub $pH = 7,2$, și atunci se adaugă prin picurare soluție de NaOH. Utilizarea carbonatului de sodiu sau a oxidului de magneziu în locul NaOH nu a dat rezultate satisfăcătoare.

3. Durata și temperatura de reacție

Literatura de specialitate indică un timp de reacție care variază între 11 și 13 ore. S-au făcut încercări care s-au menținut 3, 5, 9 și 11 ore la reflux (106°C). Rezultatele au arătat că după 5 ore de reflux reacția poate fi considerată terminată, întrucît conversia nu mai crește.

În ceea ce privește temperatura de lucru, s-a ținut seama de faptul că dacă temperatura favorizează hidroliza acidului monocloracetic, în schimb reacția de condensare nu are loc la temperatură scăzută. Astfel, după 11 ore de condensare la temperatura camerei, randamentul în acid *o*-nitrofenoxiacetic a fost de 15%.

Rezultate mulțumitoare s-au obținut în cazul în care soluția de monocloracetat s-a preparat pe

gheață și s-a turnat, treptat, peste nitrofenolat, tot la rece. Apoi, timp de o oră, temperatura s-a ridicat treptat la fierbere, unde s-a menținut 5 ore.

4. Stabilirea raportului optim între reactanți și concentrația acestora

După cum s-a arătat, literatura de specialitate indică date suficient de contradictorii în ceea ce privește raportul dintre reactanți. În [5] se arată că excesul de acid monocloracetic nu duce la o creștere a randamentului; în [9], cu toate că se lucrează cu un mare exces de acid monocloracetic, randamentul nu depășește 54—56% (față de nitrofenol), iar în [8] se recomandă un exces de 10% *o*-nitrofenol.

Din încercările efectuate autorii au ajuns la concluzia că un exces de acid monocloracetic duce într-adevăr la o creștere cu aproximativ 5% a randamentului, în schimb acest exces este nerecuperabil, și deci nejustificat din punct de vedere economic.

Încercînd un exces de 0,1—0,25 moli de *o*-nitrofenol, s-au obținut rezultate mai bune. În cazul unui exces de 0,25 moli *o*-nitrofenol, conversia față de acidul monocloracetic este de 58%, iar nitrofenolul neintrat în reacție este recuperabil în proporție de 92%, el putînd fi recirculat într-o șarjă următoare.

S-au făcut unele încercări în ceea ce privește concentrația masei de reacție, ținîndu-se seama de faptul că o mai mare diluție a masei de reacție duce și la hidroliza acidului monocloracetic. În cazul unor concentrații mai mari ale reactanților, este necesar un agitator eficace.

În urma încercărilor efectuate autorii au stabilit următorul proces de lucru: într-un balon cu patru gîturi, prevăzut cu refrigerent cu reflux, termometru, pîlnie de picurare și agitator cu brațe, se încarcă 280 ml apă, 174 g *o*-nitrofenol (1,25 moli) și sub agitare se adaugă aproximativ 65% din cantitatea de NaOH 33% necesară neutralizării *o*-nitrofenolului (72 ml NaOH 33%). Separat se prepară o soluție din 94,5 g (1 mol) acid monocloracetic în 60 ml apă și 90 ml NaOH 33%, nepermițînd ridicarea temperaturii peste 10—15°C. Soluția de cloracetat trebuie să fie în final neutră sau slab bazică.

Timp de 30 minute se adaugă monocloracetatul în suspensia de nitrofenolat sub o bună agitare și la o temperatură care să nu depășească 30°C. Apoi, timp de o oră, se ridică treptat temperatura pînă la fierbere. Timp de 5 ore se menține la fierbere (105—107°C), adăugîndu-se după fiecare oră cîte 20 ml NaOH 33% (în total 80 ml).

Se răcește sub agitare, și la 40—50°C se acidulează cu HCl pînă la pH = 4—5, cînd precipită întreaga cantitate de *o*-nitrofenol nereacționat. Se răcește la temperatura camerei, se filtrează *o*-nitrofenolul, se spală pe filtru cu o soluție slabă de HCl, iar filtratul se acidulează în continuare, sub agitare, pînă la precipitarea totală (pH = 1—2) a acidului *o*-nitrofenoxiacetic. Se filtrează, se spală și se usucă.

Se obțin:

acid *o*-nitrofenoxiacetic (p.t. = 156°C): 114 g, conversie 58% față de acidul monocloracetic;

o-nitrofenol recuperat: 87 g; randamentul față de *o*-nitrofenolul reacționat, 92%.

În tabela 1 se arată unele date comparative între rezultatele date de literatura de specialitate [9] și rezultatele obținute în laborator.

II. Reducerea acidului *o*-nitrofenoxiacetic la dilactama acidului benzidindiglicoolic

Reducerea în mediu alcalin cu zinc după [10], adică la fierbere (102—105°C), a dat randamente scăzute, ele nedepășind 40%.

O serie de variații ale acestui procedeu, care au constat în schimbarea vitezei de adăugare a prafului de zinc (de la 30 minute pînă la 3 ore), a concentrației hidroxidului de sodiu sau a cantității de apă, temperatura rămînînd neschimbată (105—102°C), nu au dus la rezultate pozitive. Nici introducerea zincului ampastat nici folosirea diferitelor calități de zinc — pulbere de zinc p.a. sau pulbere cu 70—75% zinc activ — nu au dat rezultatele scontate. Zincul s-a introdus în două porții: *prima porție* la fierberea (de la 30 min la 3 ore) soluției alcaline de acid *o*-nitrofenoxiacetic, care era calculată astfel încît să fie suficientă pentru a efectua reducerea pînă la azoxiderivat, și *a doua porție* la 80°C, care transformă azoxiderivatul în hidrazoderivat. După transpoziție cu HCl și ciclizare, dilactama s-a filtrat.

Ținînd seamă de faptul că reducerea în mediu alcalin este sensibilă la variațiile de temperatură, s-a făcut o serie de încercări la temperaturi diferite și variind timpul de adăugare a prafului de zinc. Întrucît reacția este puternic exotermă și adăugarea de cantități mari de zinc duce la ridicări bruște de temperatură, adăugarea s-a făcut în porțiuni mici, la intervale egale de timp.

Tabela 1

DATE COMPARATIVE ASUPRA OBȚINERII ACIDULUI *O*-NITROFENOXIACETIC DUPĂ DATELE DIN LITERATURA DE SPECIALITATE [9] ȘI CELE DIN LABORATOR

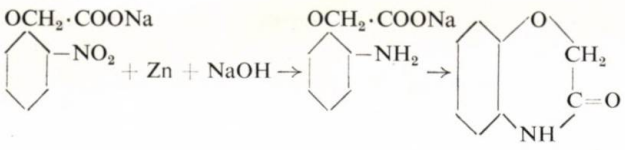
Procedeul	Monocloracetic		Ortonitrofenol		Acid *o*-nitrofenoxiacetic obținut, g	Recuperat				Conversie față de:		Randamentul față de *o*-nitrofenolul reacționat, %
	g	moli	g	moli		monocloracetic,		ortonitrofenol,		monocloracetic, %	ortonitrofenol, %	
						g	moli	g	moli			
Literatură	184,5	1,95	139	1,00	106	—	—	—	—	27,5	54	54
Laborator	94,5	1,00	174	1,25	114	—	—	87	0,625	58	46,5	92

Tabela 2

REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR DE REDUCERE A ACIDULUI *o*-NITROFENOXIACETIC LA DILACTAMA ACIDULUI BENZIDINDIGLICOOLIC

Nr. crt.	*o*-nitrofenoxiacetic, g	H_2O, ml	NaOH, g	Zinc, g		Temperatura, °C		Timpul de adăugare a Zn		Diluare cu H_2O, ml		S-a filtrat	Dilactama		Observații
				I	II	I	II	I	II	I	II	șlamul	g	%	
1	20	200	20	10	8	100—102	80	15′	15′	nu	nu	da	6,5	43	
2	20	200	20	10	8	100—102	80	45′	30′	nu	nu	nu	8	53	S-a mai adăugat Zn și NaOH pentru decolorare.
3	20	200	20	10	8	100—102	80	15′	15′	nu	nu	nu	7	45	S-a decolorat.
4	20	100	10	10	8	100—102	80	45′	30′	nu	nu	nu	9	60	S-a mai adăugat NaOH și Zn pentru decolorare.
5	20	100	30	10	8	100—105	80	45′	30′	nu	nu	nu	6	40	S-a decolorat.
6	20	100	20	10	8	100—102	80	45′	30′	40	30	nu	8	53	S-a mai adăugat Zn pentru decolorare.
7	20	37	8,7	10	8	100—102	80	45′	30′	15	10	nu	6	40	S-a mai adăugat Zn pentru decolorare.
8	20	37	8,7	10	8	55—58	50—52	1h	1h	15	10	da	9	60	S-a mai adăugat Zn pentru decolorare.
9	20	100	20	11gAl	8gAl	100—102	100—102	45′	30′	40	30	nu	4,5	30	S-a decolorat.
10	59	100	26	35	27,5	72—75	70—72	6h	4h30′	40	35	nu	27	61	S-a mai adăugat Zn pentru decolorare.
11	59	100	26	35	27,5	55—58	50—52	6h	4h30′	40	35	nu	31	70	S-a decolorat.
12	59	100	30	35	27,5	55—58	50—52	6h	4h30′	44	35	da	25	56	Merge greu filtrarea șlamului.
13	118	200	60	70	55	55—58	50—52	6h	4h30′	90	70	nu	66	73	S-a decolorat.

Conducerea reacției de reducere la temperaturi mai joase a fost sugerată și de faptul că la temperaturi mai ridicate are loc într-o măsură mai mare și reacția secundară de reducere:



care duce la formarea lactamei acidului *o*-nitrofenoxiacetic, solubil în apă și în acid clorhidric.

O temperatură mai ridicată la reducere duce, de asemenea, și la oxidări pronunțate ale azoxiderivatului și hidrazoderivatului.

Încercările efectuate au verificat aceste ipoteze, rezultatele fiind cu mult superioare celor obținute la temperaturi mai ridicate.

Avînd factorul temperaturii precizat, s-a făcut o serie de variații în ceea ce privește concentrația NaOH, diluția masei și a eficacității filtrării șlamului de zinc înainte de transpoziție. S-au făcut încercări de reducere și cu pulbere de aluminiu. Rezultatele unor încercări se dau în tabela 2.

Din tabela 2 rezultă că experiențele efectuate la temperaturi ridicate au dat rezultate nesatisfăcătoare. Rezultate satisfăcătoare s-au obținut în cazul efectuării reacției de reducere la temperaturi scăzute, cu concentrații mai ridicate de NaOH și fără o filtrare a șlamului de zinc înainte de transpoziție.

În urma încercărilor efectuate s-a stabilit următorul proces de lucru:

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator ancoră și termometru, se introduc 118 g (0,6 moli) acid *o*-nitrofenoxiacetic într-o soluție de 60 g (1,5 moli) NaOH în 200 ml apă. Suspensia formată se încălzește pînă la 55°C și se începe adăugarea în porțiuni mici, egale, la intervale egale de timp — 6 ore —, a 70 g Zn pulbere (94 g Zn 75%). După fiecare porție temperatura crește cu 1—3°C și se menține temperatura constantă între 55 și 58°C.

După terminarea celor șase ore, masa se mai agită încă două ore si se diluează cu 90 ml apă, iar apoi se mai agită încă o oră la 50°C.

Se începe apoi adăugarea celei de-a doua porții de praf de zinc, 55 g (74 g Zn 75%), timp de 4 1/2 ore, la temperatura de 50—55°C, tot în porții mici și egale și la intervale egale de timp. După fiecare porție temperatura crește cu 1—2°C. O dată cu adăugarea ultimei porții masa se decolorează brusc și devine alb-cenușie. Ea se mai agită o oră la 50—55°C, se diluează cu 70 ml apă și în timp de o oră se răcește la 20°C.

Masa se toarnă treptat peste un amestec de 750 ml HCl concentrat și 600—800 g gheață, în așa fel încît temperatura să nu depășească +2°C (se răcește și în exterior). La această temperatură se mai agită timp de două ore, cînd se formează o suspensie cărămizie. Apoi se ridică temperatura la 70—75°C, și se mai agită o oră. Culoarea devine cenușie. Se fierbe timp de 10—15 min (102—104°C) și, treptat, se răcește la 50°C, cînd se filtrează și se spală pînă la neutru.

Precipitatul de dilactamă, alb-cenușiu, se usucă. Uscat are 66 g, randamentul fiind de 73%.

III. Hidroliza dilactamei și obținerea sării dipotasice a acidului benzidindiglicoolic

Hidroliza dilactamei fiind descrisă în [9] și [10], încercările efectuate au avut drept scop nu atît o mărire a randamentului, cît obținerea unui produs cît mai pur, liber de urme de sare de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic.

După hidroliză, care are loc la fierberea soluției de dilactamă în KOH, sarea dipotasică a ABD, care este solubilă, se salifiază cu KCl, se filtrează și se spală cu un amestec de H_2O+KCl+KOH.

O dată cu hidroliza dilactamei ABD are loc și hidroliza urmelor de monolactamă a acidului *o*-aminofenoxiacetic care se mai găsesc împreună cu dilactama și se formează sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic, care impurifică produsul final.

În încercările efectuate s-a variat cantitatea de KCl cu care se salifiază final sarea dipotasică a ABD. Din încercări a rezultat că o cantitate mai mare de KCl folosită la salifiere precipită și sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic. Aceasta s-a putut constata prin probele cromatografice efectuate. Sarea dipotasică a ABD diazotată și cuplată cu sare *R* dă un colorant albastru. Sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic diazotată și cuplată cu sare *R* dă un colorant roșu (pentru verificare s-a sintetizat monolactama acidului *o*-aminofenoxiacetic cu p.t. = 172°C [11], care s-a hidrolizat, diazotat și cuplat cu sare *R*).

În cazul unei sări dipotasice impure s-au obținut cromatograme pe hîrtie cu o colorație albastră pe centru și o slabă colorație roșie spre exterior, ceea ce demonstra existența impurităților de sare monopotasică a acidului *o*-aminofenoxiacetic.

Prin varierea cantității de KCl cu care s-a făcut salifierea și prin spălările precipitatului de sarea dipotasică a ABD pe filtru, s-a reușit să se stabilească condițiile optime de obținere a unei sări dipotasice a ABD pure. Randamentul hidrolizei de 59—61% depășește cu aproximativ 8—10% randamentele din literatura de specialitate.

În urma încercărilor efectuate se propune următorul regim de lucru:

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator ancoră și termometru, se introduc 255 ml apă și 70 g KOH (1,25 moli).

După dizolvare se încarcă sub agitare 75 g (0,253 moli) pulbere de dilactamă și se încălzește la reflux (107—110°C) timp de 2—3 ore. După două ore de reflux se iau probe pentru a vedea sfîrșitul hidrolizei (o probă trebuie să se dizolve complet în HCl 0,5 *n*). După terminarea hidrolizei masa se răcește la 90°C, și la această temperatură și sub o bună agitare se adaugă 75 g KCl (aproximativ 15—20% din volumul masei). Se mai agită o oră la 40—50°C și apoi șase ore la 20°C, după care se filtrează. Precipitatul bine tasat pe filtru se spală cu o soluție formată din 90 ml [H_2O+28 g KCl+1,7 g KOH, în trei reprize (cîte 1/3 din soluție).

Se tasează și se usucă la 60—80°C. Se obțin 104 g produs uscat. Conținutul în sare dipotasică a ABD este de 59%. Produs cu puritate 100% rezultat — 61,4 g. Randamentul a fost de 59%.

CONCLUZII

1. În urma lucrărilor efectuate s-au stabilit condiții optime pentru obținerea sării dipotasice a acidului benzidindiglicoolic pornind de la *o*-nitrofenol.

2. În cele trei stadii ale procesului s-au obținut rezultate superioare celor din literatura de specialitate.

3. Simplitatea fazelor, randamentele obținute și puritatea produsului final obținut permit recomandarea transpunerii procesului în instalație-pilot și industrială, în vederea obținerii ulterioare a unor coloranți rezistenți.

Bibliografie

1. Venkataraman, K. Himiia sinteticeskih krasitelei, ediția rusă, vol. I, 1956.
2. *** În: BIOS, nr. 1 548, p. 111.
3. Patent Elveția 292080/16.X.1953; C.A. 1955, 3251.
4. Fritsche. Jurn. prikl. him., ed. II, **20**, 1949, p. 283.
5. Thale. Jurn. prikl. him., ed. II, **20**, 1884, p. 140.
6. Minton, T. H. și Stepens, H. J. Chem. Soc. 18, 1922, p. 1 591.
7. Patent S.U.A. 2516611/25.VII.1950.
8. Patent Anglia 679676/24.IX.1952; C.A. 1954, 4591.
9. *** În: BIOS, nr. 1 153, p. 288.
10. Patent german, D.R.P. 55506, Frdl. vol. II, p. 456.
11. *** Slovar organiceskih soedinenii, ed. rusă, vol. I, 1949.

Institutul politehnic — București

După hidroliză, care are loc la fierberea soluției de dilactamă în KOH, sarea dipotasică a ABD, care este solubilă, se salifiază cu KCl, se filtrează și se spală cu un amestec de H_2O+KCl+KOH.

O dată cu hidroliza dilactamei ABD are loc și hidroliza urmelor de monolactamă a acidului *o*-aminofenoxiacetic care se mai găsesc împreună cu dilactama și se formează sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic, care impurifică produsul final.

În încercările efectuate s-a variat cantitatea de KCl cu care se salifiază final sarea dipotasică a ABD. Din încercări a rezultat că o cantitate mai mare de KCl folosită la salifiere precipită și sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic. Aceasta s-a putut constata prin probele cromatografice efectuate. Sarea dipotasică a ABD diazotată și cuplată cu sare *R* dă un colorant albastru. Sarea de potasiu a acidului *o*-aminofenoxiacetic diazotată și cuplată cu sare *R* dă un colorant roșu (pentru verificare s-a sintetizat monolactama acidului *o*-aminofenoxiacetic cu p.t. = 172°C [11], care s-a hidrolizat, diazotat și cuplat cu sare *R*).

În cazul unei sări dipotasice impure s-au obținut cromatograme pe hîrtie cu o colorație albastră pe centru și o slabă colorație roșie spre exterior, ceea ce demonstra existența impurităților de sare monopotasică a acidului *o*-aminofenoxiacetic.

Prin varierea cantității de KCl cu care s-a făcut salifierea și prin spălările precipitatului de sarea dipotasică a ABD pe filtru, s-a reușit să se stabilească condițiile optime de obținere a unei sări dipotasice a ABD pure. Randamentul hidrolizei de 59—61% depășește cu aproximativ 8—10% randamentele din literatura de specialitate.

În urma încercărilor efectuate se propune următorul regim de lucru:

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator ancoră și termometru, se introduc 255 ml apă și 70 g KOH (1,25 moli).

După dizolvare se încarcă sub agitare 75 g (0,253 moli) pulbere de dilactamă și se încălzește la reflux (107—110°C) timp de 2—3 ore. După două ore de reflux se iau probe pentru a vedea sfîrșitul hidrolizei (o probă trebuie să se dizolve complet în HCl 0,5 *n*). După terminarea hidrolizei masa se răcește la 90°C, și la această temperatură și sub o bună agitare se adaugă 75 g KCl (aproximativ 15—20% din volumul masei). Se mai agită o oră la 40—50°C și apoi șase ore la 20°C, după care se filtrează. Precipitatul bine tasat pe filtru se spală cu o soluție formată din 90 ml [H_2O+28 g KCl+1,7 g KOH, în trei reprize (cîte 1/3 din soluție).

Se tasează și se usucă la 60—80°C. Se obțin 104 g produs uscat. Conținutul în sare dipotasică a ABD este de 59%. Produs cu puritate 100% rezultat — 61,4 g. Randamentul a fost de 59%.

CONCLUZII

1. În urma lucrărilor efectuate s-au stabilit condiții optime pentru obținerea sării dipotasice a acidului benzidindiglicoolic pornind de la *o*-nitrofenol.

2. În cele trei stadii ale procesului s-au obținut rezultate superioare celor din literatura de specialitate.

3. Simplitatea fazelor, randamentele obținute și puritatea produsului final obținut permit recomandarea transpunerii procesului în instalație-pilot și industrială, în vederea obținerii ulterioare a unor coloranți rezistenți.

Bibliografie

1. Venkataraman, K. Himiia sinteticeskih krasitelei, ediția rusă, vol. I, 1956.
2. *** În: BIOS, nr. 1 548, p. 111.
3. Patent Elveția 292080/16.X.1953; C.A. 1955, 3251.
4. Fritsche. Jurn. prikl. him., ed. II, **20**, 1949, p. 283.
5. Thale. Jurn. prikl. him., ed. II, **20**, 1884, p. 140.
6. Minton, T. H. și Stepens, H. J. Chem. Soc. 18, 1922, p. 1 591.
7. Patent S.U.A. 2516611/25.VII.1950.
8. Patent Anglia 679676/24.IX.1952; C.A. 1954, 4591.
9. *** În: BIOS, nr. 1 153, p. 288.
10. Patent german, D.R.P. 55506, Frdl. vol. II, p. 456.
11. *** Slovar organiceskih soedinenii, ed. rusă, vol. I, 1949.

Institutul politehnic — București

N. Petrescu

O metodă simplă pentru termostatarea unor reactoare din industria chimică

În industria chimică, și îndeosebi în domeniul sintezelor organice, numeroase reacții chimice pot fi realizate — cu rezultate satisfăcătoare — numai în intervale foarte restrînse de temperatură.

Necesitatea limitării temperaturii, în ambele sensuri, rezultă din următoarele considerații:

1. Viteza reacțiilor chimice crește în genere cu temperatura, așa încît, pînă la un punct, este recomandabil a se lucra la temperaturi cît mai ridicate.

2. În cazul reacțiilor exoterme și reversibile, ridicarea temperaturii provoacă deplasarea echilibrului în sensul contrar celui urmărit (conform principiului lui Le Châtelier).

3. Catalizatorii întrebuințați, îndeosebi în catalizele eterogene, sînt sensibili și se dezactivează la temperaturi ridicate.

4. În unele cazuri, o ridicare relativ mică a temperaturii poate da loc la reacții secundare nedorite, sau să provoace o creștere considerabilă a vitezei de reacție, care nu mai poate fi stăvilită, putînd avea urmări periculoase.

Rezultă că temperatura la care se efectuează unele reacții chimice trebuie să fie destul de ridicată spre a se realiza o viteză de reacție satisfăcătoare și, în același timp, cît mai scăzută spre a se evita neajunsurile menționate la punctele *2*, *3* și *4* (eventual și altele).

Din aceste condiții rezultă un interval foarte restrîns al temperaturilor de lucru, uneori de numai cîteva °C. De aici necesitatea unei termostatări precise și sigure a reactoarelor.

Problema termostatării este una dintre principalele probleme care trebuie rezolvate la elaborarea unor tipuri noi de reactoare. Soluția acestei probleme depinde de foarte mulți factori, dintre care menționăm cîțiva mai importanți: nivelul temperaturilor de lucru, efectul termic al reacției (exotermicitatea), starea fizică a reactanților și catalizatorilor și alții.

În lucrarea de față se expune o metodă simplă pentru termostatarea reactoarelor care lucrează în limite foarte înguste de temperatură și la care se cere să existe posibilitatea de a se deplasa «în mers» intervalul temperaturilor de lucru, pînă la circa 250—300°C.

În această categorie intră, de exemplu, reactoarele pentru sinteza acetatului de vinil și a clorurii de vinil.

Pentru sinteza acetatului de vinil din acid acetic și acetilenă, care are loc în faza gazoasă în prezența unui catalizator constînd din acetat de zinc pe cărbune activ, temperatura optimă de lucru este de circa 180°C, atunci cînd catalizatorul este proaspăt. Pe măsură ce catalizatorul «îmbătrînește», temperatura trebuie ridicată spre a se putea menține o viteză de reacție și o conversie satisfăcătoare. Temperatura maximă pînă la care se poate ajunge în practică este de circa 220°C. Peste această temperatură, catalizatorul se dezactivează, iar viteza de reacție și conversia scad apoi foarte repede. Mai trebuie menționat că îmbătrînirea catalizatorului este accelerată, între altele, îndeosebi de supraîncălzirile locale ale catalizatorului. Ținînd seamă și de faptul că reacția de formare a acetatului de vinil este puternic exotermă (26 kcal/mol), rezultă că trebuie să se asigure preluarea rapidă și la nivelul de temperatură prescris a întregii cantități de căldură dezvoltată în reacție. Aceasta se poate realiza printr-un agent oarecare de răcire, care se va încălzi (trecînd prin reactor) și care apoi va trebui să fie răcit în afara reactorului. Trebuie menționat faptul, deosebit de important, că temperatura agentului de răcire trebuie să fie doar cu puțin inferioară temperaturii optime de reacție. Altfel există riscul de a răci catalizatorul și reactanții sub temperatura optimă, scăzînd astfel viteza de reacție.

Aceasta mai ales la punerea în funcțiune a reactorului sau în cazul în care — indiferent din ce cauză — reactanții ar ajunge în reactor cu o temperatură inferioară celei la care începe reacția. În aceste cazuri, agentul de termostatare trebuie să acționeze în sens invers (ca agent de încălzire).

Rezultă că transferul caloric necesar va trebui să fie realizat la o diferență de temperatură Δt foarte

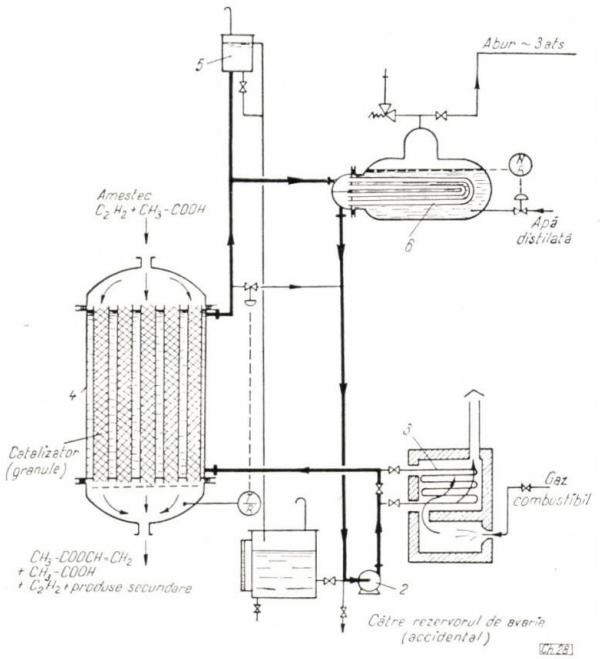


Fig. 1. Schema instalației pentru termostatarea unui reactor de acetat de vinil prin circulație de ulei:

1 — rezervor de ulei; *2* — pompă de ulei; *3* — cuptor pentru încălzirea uleiului (la pornire); *4* — reactor pentru sinteza acetatului de vinil; *5* — vas de expansiune; *6* — răcitor pentru ulei (generator de abur); $\frac{T}{R}$ — regulator de temperatură; $\frac{N}{R}$ — regulator de nivel.

mică, și prin urmare cu o suprafață S și un coeficient k de transfer caloric cît mai mari.

Una dintre cele mai simple soluții adoptate în tehnică pentru realizarea unei suprafețe mari de transfer caloric este aceea a reactoarelor tubulare, cu țevi de diametru mic, prin care circulă amestecul de reactanți și în care este așezat catalizatorul, în formă de granule.

Termostatarea se realizează, în mod obișnuit, cu ajutorul unui lichid care circulă printre țevile cu catalizator și preia căldura de reacție, respectiv încălzește reactanții, atunci cînd aceștia ar pătrunde prea reci în reactor.

Lichidul este apoi readus la temperatura optimă prin răcire în exteriorul reactorului, respectiv încălzire (în faza inițială).

Schema unei astfel de instalații de termostatare este arătată în figura 1.

Ca agent pentru termostatare se poate folosi orice lichid stabil pînă la temperatura de circa 280°C și cu puncte de fierbere peste 280 °C și de congelare sub 20°C, ca, de exemplu, motorina asfaltoasă grea, ditolilmetan și altele.

Căldura de reacție preluată din reactor de agentul de termostatare este recuperată în generatorul de vapori *6*.

La punerea în funcțiune, pentru aducerea reactorului în regim normal de temperatură, se folosește cuptorul *3* pentru încălzirea agentului de termostatare. După începerea reacției (exotermă), cuptorul poate fi scos din funcțiune și ocolit.

Reglajul temperaturii agentului de termostatare se asigură cu ajutorul unui termometru regulator, care — în cazul cînd temperatura ar scădea sub valoarea prescrisă — deschide un ventil pentru ocolirea răcitorului (generator de abur). La această metodă de reglaj este necesar ca suprafața de transfer caloric a răcitorului să fie destul de mare, astfel ca să se poată transmite toată cantitatea de căldură preluată de către agentul de termostatare din reactor.

O metodă mai simplă pentru termostatarea acestui tip de reactoare și care prezintă anumite avantaje este ilustrată schematic în figura 2.

Această metodă se bazează pe folosirea — ca agent de termostatare — a unui amestec de două lichide total miscibile, cu volatilități diferite și care nu formează amestecuri azeotrope. Alegînd în mod convenabil cei doi componenți și proporția lor, se poate obține un amestec cu punct de fierbere dorit, apropiat de temperatura optimă de reacție.

În aceste condiții, instalația de termostatare reprezentată în figura 2 funcționează astfel:

Lichidul care scaldă țevile reactorului *1* se menține la o temperatură riguros constantă (temperatura de fierbere a amestecului), iar căldura primită de la țevi va provoca vaporizarea unei anumite cantități de amestec lichid. Vaporii produși se condensează în răcitorul *2*, în care căldura de condensare este recuperată (prin producerea vaporilor de apă).

Condensatul care rezultă este readus la baza reactorului și procesul continuă.

La punerea în funcțiune a instalației, cînd reactorul este rece și trebuie adus la temperatura de lucru, se folosește schimbătorul de căldură *5*, cu ajutorul căruia amestecul lichid este încălzit pînă la

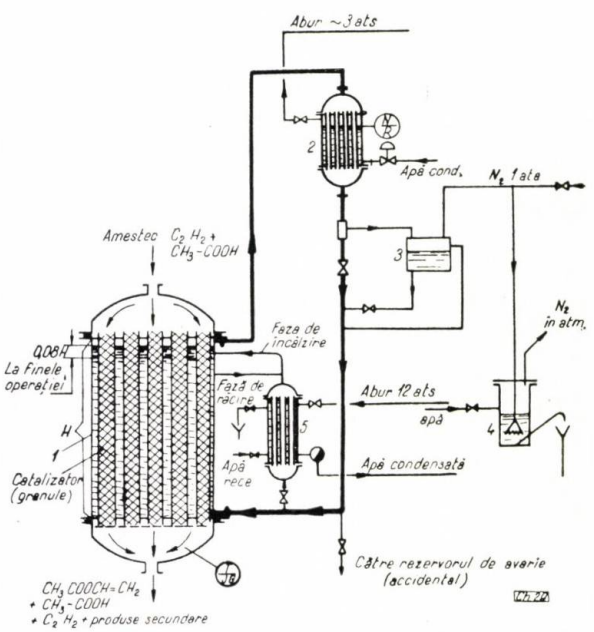


Fig. 2. Schema instalației pentru termostatarea instalației de acetat de vinil:

1 — reactor; *2* — răcitor pentru condensarea vaporilor de amestec (generator de vapori de apă); *3* — rezervor; *4* — închizător hidraulic; *5* — preîncălzitor pentru preîncălzire la punerea în funcțiune; $\frac{T}{I \cdot G.}$ — termometru indicator și înregistrator.

fierbere, cu abur de presiune corespunzătoare. Se produce o circulație intensă a lichidului, care, la rîndul său, va încălzi reactorul.

La scoaterea din funcțiune a instalației, schimbătorul de căldură poate fi folosit pentru răcirea sistemului, introducînd în el, în loc de abur, apă rece.

Circulația lichidului se face în acest caz prin termosifon, în sens invers.

După un anumit timp de funcționare este necesar uneori a se ridica temperatura reactorului cu cîteva grade pentru a se menține viteza de reacție la o valoare satisfăcătoare, atunci cînd catalizatorul pierde din activitatea sa.

Ridicarea temperaturii se realizează cu ușurință eliminînd o parte din condensatul ieșit din răcitorul *2*, în rezervorul *3*, pînă ce temperatura indicată și înregistrată de termometru atinge noua valoare dorită. Ridicarea temperaturii în acest mod se produce datorită faptului că, în condensatul eliminat din circuit, componentul ușor este în proporție mai mare decît în amestecul lichid din reactor. Ca urmare va scădea conținutul acestui amestec în component volatil și va crește temperatura sa de fierbere.

Cînd se începe un nou ciclu de fabricație cu catalizator nou, condensatul din rezervor se readuce în reactor. Prin aceasta, compoziția amestecului și punctul său de fierbere revin la valorile inițiale.

Închizătorul hidraulic *4* servește pentru izolarea lichidului (care poate fi inflamabil) de aerul atmosferic și pentru asigurarea unei presiuni constante de 1 ata.

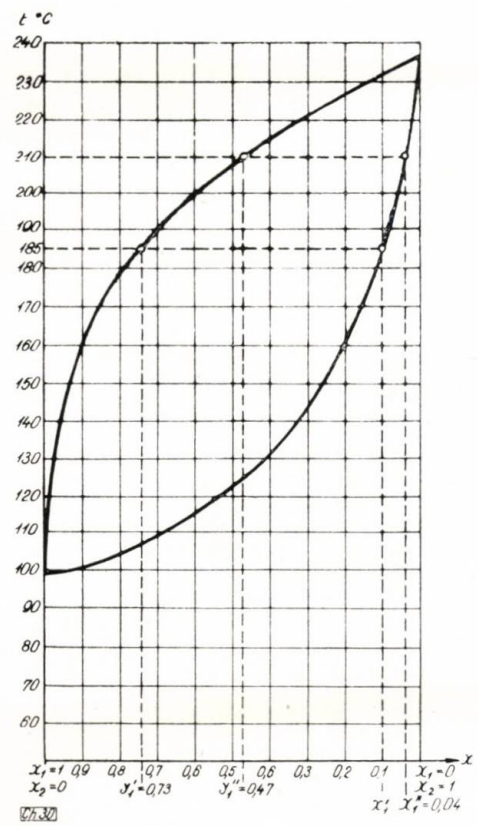


Fig. 3. Diagrama de fierbere $t = f(x)$ și $t = f(y)$ a amestecului heptan-tridecan.

Avantajele acestei metode de termostatare, față de cea obișnuită, sînt următoarele:

1. Se realizează reglajul automat al temperaturii din reactor fără o aparatură specială de reglaj, care reprezintă o investiție suplimentară și este, oricît de puțin, susceptibilă de defecțiuni.

2. Se îmbunătățește transferul caloric atît în reactor cît și (mai ales) în răcitorul exterior (recuperator de căldură), datorită stării de fierbere, respectiv de vapori în condensare, a agentului de termostatare.

3. Se suprimă pompa de circulație a agentului de termostatare și consumul de energie al acestei pompe.

În cele ce urmează se examinează sumar cîteva probleme mai importante specifice acestei metode de termostatare, și anume:

1. Determinarea compoziției amestecului de termostatare.

2. Determinarea cantității de condensat ce trebuie evacuat din circuit pentru a ridica temperatura de fierbere în măsura dorită.

3. Determinarea diferenței de temperatură între straturile inferioare și cele superioare ale amestecului de termostatare.

Pentru a ușura înțelegerea acestei probleme și pentru a nu dezvolta prea mult această expunere (care este o expunere de principiu), se va examina un exemplu concret și se vor face cîteva calcule aproximative.

Fie de termostatat un reactor pentru sinteza acetatului de vinil, în intervalul de temperaturi de 185°C la început (cînd catalizatorul este proaspăt) pînă la 210°C (la epuizarea catalizatorului).

Se adoptă pentru termostatare, de exemplu, un amestec de heptan cu punct de fierbere 98,4°C și tridecan cu punct de fierbere 236°C.

Diagrama de fierbere, $t = f(x)$, respectiv de condensare $t = f(y)$, este dată în figura 3.

Problemele enunțate se rezolvă după cum urmează:

1. Pentru temperatura de fierbere inițială de 185°C, corespunde compoziția: 10% heptan și 90% tridecan, determinată pe diagrama $t = f(x)$.

2. Pentru a se ridica temperatura de fierbere de la 185 la 210°C, trebuie să se reducă proporția de heptan de la 10 la 4%, corespunzătoare temperaturii de 210°C, conform diagramei $t = f(x)$. Cantitatea de distilat care trebuie eliminată din circuit se determină aproximativ astfel:

— Se observă că, în timp ce în faza lichidă (pe curba de fierbere) compoziția variază de la $x_1' = 0{,}1$ la $x_1'' = 0{,}04$, compoziția fazei de vapori (curba de condensare) variază de la $y_1' = 0{,}73$ la $y_1'' = 0{,}47$. Compoziția medie a fazei de vapori în timpul acestei operații este de $y_{1_m} = 0{,}6$, adică 60% heptan în faza de vapori.

— Notînd cu G_1 cantitatea inițială de amestec de termostatare și cu G_2 cantitatea de condensat scoasă din circuit, în kmoli, se va putea scrie:

$G_1 \times x_1' = (G_1 - G_2)\, x_1'' + G_2 \cdot y_{1_m}$ (ecuația bilanțului de materiale pentru componentul ușor).

Înlocuind pe x_1', x_1'' și y_{1_m} cu valorile precizate anterior, se obține:

$$G_2 = 0{,}0107\ G_1.$$

Rezultă că pentru a se realiza o ridicare de temperatură de 25°C trebuie scoasă din circuit (prin distilare) o cantitate de amestec de numai 10,7% din cantitatea inițială, exprimată în kmoli.

Procentul gravimetric este încă și mai mic, dat fiind că ponderea moleculară medie a distilatului evacuat este mai mică decît a amestecului inițial lichid, și anume:

— pentru distilat, $0{,}1 \times 100 + 0{,}9 \times 184 = 175{,}6$;
— pentru amestecul inițial, $0{,}6 \times 100 + 0{,}4 \times 184 = 133{,}6$.

Ținînd seamă de aceste valori, procentul gravimetric va fi de $10{,}7 \frac{133{,}6}{175{,}6} = 8{,}2\%$.

Dat fiind că densitatea amestecului lichid variază foarte puțin (întrucît și compoziția sa variază puțin), înseamnă că nivelul lichidului de termostatare din reactor va scădea către sfîrșitul operației cu numai 8,2%, ceea ce este desigur admisibil. Aceasta cu atît mai mult cu cît o mică porțiune din țevile cu catalizator, în partea intrării gazelor proaspete, servește pentru încălzirea acestora pînă la temperatura din reactor, în care caz starea de vapori este favorabilă pentru transferul caloric.

3. Temperatura de fierbere a amestecului depinde de compoziția sa și de presiunea la care se găsește. Trebuie observat că la suprafața lichidului presiunea este de 1 ata, pe cînd în straturile inferioare presiunea este ceva mai mare, întrucît se adaugă presiunea hidrostatică a coloanei de lichid de deasupra. Pentru o înălțime a stratului de lichid de 3 m și o greutate specifică a lichidului de 800 kgf/m³, presiunea în straturile inferioare va fi de 1,24 ata. La această presiune temperatura de fierbere a amestecului cu 10% heptan și 90% tridecan este de aproximativ 196°C, față de 185°C, la presiunea atmosferică. Ar urma deci ca temperatura lichidului de termostatare să fie de 185°C la partea superioară și de 196°C la partea inferioară a reactorului, ceea ce, evident, nu se poate accepta. În realitate însă, temperatura la baza reactorului nu va fi atît de ridicată, deoarece în acest loc revine în reactor condensatul (format în răcitorul *2*), a cărui compoziție este mult mai bogată în component volatil, anume — la începutul operației — 73% heptan.

Deci la baza reactorului compoziția amestecului va fi îmbogățită în component volatil, ceea ce are

LABORATOR

Determinarea aldehidei crotonice din acetatul de vinil monomer și despre efectul ei în procesul de polimerizare în emulsie

H. Gunesch, J. Brandsch, Jutta Heitz, Aurelia Boteiu și Ana Löffler

În dezvoltarea industriei de materiale plastice în țara noastră, acetatul de vinil are un rol deosebit. Întrebuințările lui multiple în cele mai diferite domenii ale economiei naționale (dintre care amintim, ca cele mai principale, industria lacurilor și vopselelor, industria lemnului, țigaretelor, poligrafiilor, construcțiilor etc.) impun cercetarea lui minuțioasă, cu scopul de a cunoaște și stăpîni corelațiile dintre structură și proprietăți, pentru a putea dirija calitățile produselor obținute, după cerințele consumatorilor.

Dată fiind importanța mare pe care o au materialele plastice în dezvoltarea produselor industriale moderne, rezolvarea problemelor legate de mecanismele de polimerizare a monomerilor constituie condiția-cheie în problema obținerii unor produși macromoleculari cu calitățile dorite.

În problema polimerizării acetatului de vinil în emulsie, literatura de specialitate [1] indică drept condiție de puritate a monomerului, în general, un conținut în acetaldehidă sub 0,05% și acid acetic sub 0,02%. Îndeplinind aceste condiții generale și menținînd constanți parametrii tehnologici principali de-a lungul unor serii de polimerizări, se poate obține o gamă de produși al căror aspect variază de la o emulsie puțin vîscoasă pînă la mase compacte.

Articole apărute mai recent în literatura de specialitate [2, 3] indică prezența și a altor impurități conținute în mod normal în monomerul acetatului de vinil, impurități care au o influență hotărîtoare asupra întregului proces de polimerizare.

Observînd, de-a lungul unor serii de polimerizări de laborator, faptul că, menținînd riguros constanți parametrii de polimerizare și variind numai data obținerii monomerului din instalația industrială, monomerii folosiți aveau o comportare cu totul diferită, autorii au căutat să explice cauza fenomenului observat prin identificarea și a altor impurități.

Determinări analitice

1. Analizînd monomerul prin cromatografie în faza de vapori (folosind un fraktometru Perkin Elmer model 116 E, col. A., gaz purtător H_2, debit 100 ml/min, la temperatura de 102°C, tensiunea aplicată termistorului 9 V și înregistrînd cromatograma cu sensibilitatea 1/4 a compensografului de 2,5 mV), s-a obținut cromatograma din figura 1, din care, determinînd volumele de reținere și injectînd substanțe p.a., s-au putut identifica acetilena, acetaldehida, acetona și crotonaldehida.

2. Paralel cu determinările prin cromatografie în stare de vapori s-a elaborat o metodă de determinare a sumei crotonaldehidei și acetonei prin cromatografie pe hîrtie [4]. Hîrtia folosită: Schleicher & Schüll 2043 a.

Principiul metodei

Principiul metodei constă în: precipitarea tuturor derivaților carbonilici cu 2,4-dinitrofenilhidrazină, filtrarea precipi-

ca efect coborîrea temperaturii de fierbere şi va compensa efectul presiunii hidrostatice. Trebuie menţionat încă un fapt favorabil, şi anume:

Cantitatea de condensat care se întoarce la baza reactorului este cu atît mai mare cu cît cantitatea de căldură dezvoltată în reactor este mai mare; şi, ca urmare, compensarea menţionată va fi în acest caz şi mai eficace.

Rezultă că problemele specifice metodei de termostatare descrise pot fi rezolvate în mod satisfăcător şi că deci această metodă poate fi luată în considerare pentru aplicaţii industriale, date fiind avantajele pe care le prezintă.

Metoda termostatării cu ajutorul amestecurilor de două lichide cu volatilitate diferită prezintă avantaje şi faţă de metoda de termostatare cu lichide pure, în stare de fierbere, deoarece:

— în cazul lichidelor pure, temperatura dorită se realizează prin ridicarea apreciabilă a presiunii, ceea ce aduce dificultăţi în construcţia reactoarelor (îndeosebi a celor de dimensiuni mari) şi

— temperatura la baza reactorului este mai ridicată decît la partea superioară, din cauza presiunii hidrostatice a lichidului, care nu poate fi compensată.

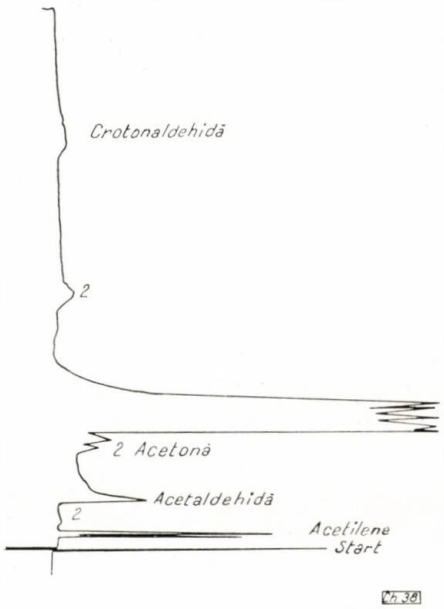


Fig. 1. Acetat de vinil polimerizabil 10 µl; faza staţionară: dodecilftalat.

tatului obţinut, dizolvarea lui într-un amestec metanol-piridină, aplicarea soluţiei obţinute pe hîrtia cromatografică îmbibată cu dimetilformamidă ca fază staţionară şi developarea cromatogramei cu o benzină grea; apoi decuparea spotului obţinut, extragerea hidrazonei cu NaOH *n* şi colorimetrarea soluţiei obţinute.

Prin acest procedeu, crotonaldehida se separă net de acetaldehidă (valorile *Rf* găsite au fost: acetaldehida = 0,29, crotonaldehida = 0,42), însă migrează împreună cu acetona. Prezenţa crotonaldehidei lîngă acetonă se identifică uşor, întrucît hidrazona acetonei are o culoare galbenă, pe cînd aceea a crotonaldehidei este roşie-cărămizie, puternic colorată.

Întrucît acetona nu este un întîrzietor de polimerizare, cum este crotonaldehida, şi determinarea acetonei a fost efectuată prin cromatografia în stare de vapori, autorii au executat separarea prin cromatografie pe hîrtie a sumei acetonei şi crotonaldehidei faţă de acetaldehidă.

Modul de lucru

a) Prepararea sării-etalon: se dizolvă la cald 0,5 g 2,4-dinitrofenilhidrazină în 100 ml acid clorhidric 2 *n*. După răcire se filtrează şi se precipită aproximativ 0,1 g crotonaldehidă p.a., din care după filtrare-spălare (cu apă rece) şi uscare la 80°C, se cîntăresc la balanţa analitică 0,1 g într-o fiolă de cîntărire.

Se dizolvă hidrazona cîntărită în 10 ml piridină, se introduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml şi se aduce la semn cu metanol; 0,01 ml din această soluţie conţine 5,6 γ-crotonaldehidă.

Fişiile de hîrtie, cu lăţimea de 2—3 cm şi lungimea de 40—50 cm, se însemnează la 10 cm de la un capăt de la linia de start şi se îmbibă cu o soluţie de 70% dimetilformamidă în alcool metilic. Fişia umedă se usucă prin presare cu o altă hîrtie de filtru uscată, lăsînd umedă o porţiune de 2 cm în sus şi în jos de la linia de start. Pe linia de start umedă se aplică cu o micropipetă: 0,01 ml = 5,6 γ, apoi 0,02 ml = 11,2 γ şi 0,03 ml = 16,8 γ-crotonaldehidă.

Fişiile se introduc în dulapul cromatografic şi se developează descendent, cu o fracţiune de benzină care distilă între 115 şi 140°C.

După trei ore se usucă cromatogramele în aer liber, se decupează, se introduce fiecare într-o eprubetă în care se adaugă 12 ml NaOH *n* şi, după 7—8 minute, se agită cu o baghetă şi se filtrează la trompă, printr-un creuzet filtrant, fibrele de hîrtie. Soluţia obţinută, de culoare brună, se introduce ca probă-etalon în colorimetru. Sensibilitatea obţinută la colorimetrul Lange model VII a fost de 0,25 γ/unitate absorbţie.

b) Pregătirea probei: 1 ml acetat de vinil monomer se introduce în 50 ml soluţie de 2,4-dinitrofenilhidrazină şi după 6—8 min se filtrează hidrazona formată, printr-un creuzet filtrant $3G_4$. Se spală cu apă rece şi se usucă la 80°C. Se adaugă în creuzetul fixat pe o eprubetă cu ştuţ lateral 5 ml piridină şi se aşteaptă dizolvarea precipitatului. Se trage la trompă şi se spală creuzetul cu metanol. Soluţia de hidrazonă se introduce cantitativ într-un balon cotat de 25 ml şi se aduce la semn cu metanol.

În continuare se procedează exact ca la proba-etalon, folosindu-se pentru fiecare probă încă trei fişii cromatografice cu cîte 0,02 ml soluţie şi colorimetrînd suma acestora, întrucît crotonaldehida se găseşte în concentraţii foarte mici.

Calculul

$$\text{crotonaldehidă},\% = a.\frac{\frac{25}{0{,}06 \cdot 10^{-4}}}{1.d},$$

în care:

a reprezintă γ-crotonaldehidă găsite la colorimetrare;

d — densitatea probei.

Se menţionează că aldehida crotonică precipită cantitativ cu 2,4-dinitrofenilhidrazina în 6—8 min. Hidrazona formată după acest timp rezultă din hidroliza acetatului de vinil în mediu puternic acid.

3. Metodele cromatografice au furnizat date calitative precise; întrucît însă, pe de o parte, erorile determinărilor cantitative la cantităţi atît de mici oscilează în limite apreciabile, iar pe de altă parte metoda prin cromatografie pe hîrtie este o metodă laborioasă, autorii au elaborat o metodă specifică, rapidă, pentru *determinarea crotonaldehidei pe cale polarografică*:

Într-o soluţie-tampon acid acetic — acetat de sodiu [5,6] cu *p*H = 3,35, aldehida crotonică se reduce polarografic la un potenţial $E^{\frac{1}{2}} = -1{,}36$ V.

Deoarece curentul-limită este determinat de o reacție chimică, care are loc în apropierea picăturii de mercur — deci este cazul curenților cinetici — este important să se lucreze la temperatură cît mai constantă în cadrul determinărilor cantitative.

Modul de lucru

Se prepară următoarea soluție de bază: 100 ml acid acetic $n/1$ + 1 g acetat de sodiu cristalizat + 10 picături dioxan 50% (soluție apoasă).

Într-un balon cotat de 100 ml se pipetează 500 ml alcool etilic p.a. (pentru a mări solubilitatea monomerului), x ml monomer (în funcție de cantitatea de aldehidă crotonică conținută; la monomer distilat, de obicei, $x = 10$) și 25 ml soluție de bază. Se agită bine și se aduce la semn cu apă distilată. Se agită din nou. Din această soluție se introduce o cantitate oarecare peste mercurul de fund în electrolizor. Tot vasul se introduce într-un termostat și se menține la o temperatură de 19,5°C. Pentru eliminarea oxigenului dizolvat se barbotează 5 min cu azot. Apoi se fixează rezervorul de mercur la o înălțime corespunzătoare timpului de picurare de 3 s. Se fac legăturile cu anodul și catodul și se începe polarografierea. Se fac mai multe determinări din aceeași probă.

Se lucrează cu următorii indici:

— interval de potențial, 0—4 V;
— timp de picurare, 3 s;
— temperatura soluției, 19,5°C;
— sensibilitatea galvanometrului, $\frac{1}{100} - \frac{1}{7}$;
— compensarea curentului de capacitate = compensare 0 — compensare 2 (în funcție de necesități).

Determinările au fost efectuate cu un polarograf Heyrovsky LP 55A.

Tabela 1

Nr. crt.	Data	Șarja	Numărul cromatogramei	Total aldehide, %	Crotonaldehidă, %	Timp de polimerizare, h
1	12.III 1962	101	336	0,23	0,22	30
2	12.III.1962	100	335	0,27	0,16	24
3	21.III.1962	118	346	0,27	0,10	19
4	13.III.1962	104	340	0,15	0,076	14
5	14.III.1962	106	341	0,13	0,044	12

Tabela 2

Nr. crt.	Șarja	Concentrația crotonaldehidei, %	Durata polimerizării, h	Conținutul în monomer, %	Conținutul în solide, %	Valoarea K
1	242	0	4	0,6	49,9	75,7
2	241	0,05	6,20	1,3	48,2	64,1
3	243	0,10	14	3,6	49,4	59,7
4	244	0,15	21	27,1	—	—
5	245	0,20	21	45,2	—	—

Tabela 3

Data	5.VI	6.VI	7.VI	8.VI	9.VI	12.VI	13.VI	14.VI	15.VI	16.VI
Temperatura în reactor, °C	174	182	190	192	200	200	200	212	217	234
Crotonaldehidă, %	0,222	0,393	0,378	0,542	0,526	0,664	0,754	0,853	0,774	1,03

Interpretarea rezultatelor

De pe hîrtia developată și uscată se copiază pe hîrtie de calc curbele obținute. Se determină înălțimea fiecărei curbe în parte și se face media aritmetică a înălțimilor.

Din curbele de etalonare pentru $S = \frac{1}{50}$ și $S = \frac{1}{10}$ se citește concentrația în aldehidă crotonică corespunzătoare înălțimii treptei. Cu această metodă se mai pot determina precis cantități de 10^{-5} g/100 ml.

Tabela 4

Data	28.V	29.V	30.V	2.VI	4.VI	5.VI	6.VI	7.VI	8.VI	9.VI	12.VI	13.VI
Crotonaldehidă, %	0,021	0,018	0,062	0,173	0,044	0,038	0,035	0,013	0,029	0,041	0,014	0,009
Activitatea, timp	I 3'56"	I 5'32"	III 8'28"	VIII 0'0"	I 4'24"	III 1'30"	II 0'0"	IV 2'30"	VI 4'10"	III 0'0"	I 3'30"	I 0'0"

Data	14.VI	15.VI	16.VI	18.VI	19.VI	20.VI	21.VI	22.VI	23.VI	25.VI	26.VI
Crotonaldehidă, %	0,009	0,066	0,018	0,003	0,065	0,015	0,010	0,036	0,006	0,017	0,026
Activitatea, timp	II 0'00"	V 7'27"	II 9'54"	I 0'0"	I 6'25"	I 3'1"	I 0'0"	I 3'54"	I 2'15"	I 0'0"	I 5'11"

Influența aldehidei crotonice asupra activității monomerului

Conform metodei polarografice, s-a urmărit durata polimerizării la o instalație semiindustrială, în funcție de concentrația crotonaldehidei din monomerul introdus.

Din tabela 1 se văd influența evidentă a crotonaldehidei asupra timpului de polimerizare și neconcludența analizei aldehidelor totale prin metoda clasică cu bisulfit și retitrarea excesului de bisulfit cu iod.

Pentru a confirma influența observată a crotonaldehidei asupra timpului de polimerizare s-au efectuat în laborator

Tabela 5

Concentrația aldehidei crotonice, g/100 ml	Activitatea, timp
0,0212	I 3'56"
0,0290	VI 4'10"
0,0263	I 5'11"
0,0188	I 5'32"
0,0133	IV 2'30"
0,0141	I 3'30"
0,0188	II 9'54"
0,0153	I 3'1"
0,0173	I 0'0"
0,0621	III 8'28"
0,0668	V 7'27"
0,0652	I 6'25"

Tabela 6

Concentrația crotonaldehidei, g/100 ml	Activitatea, timp	
	1	2
0,0241	I 3'30"	I 4'46"
0,0440	I 5'36"	I 6'36"
0,0668	I 9'1"	I 7'45"
0,0817	I 10'16"	I 8'45"
0,1041	II 6'43"	II 7'12"
0,1179	II 9'3"	II 12'1"

cinci polimerizări în condiţii identice, variind doar adaosul de aldehidă crotonică la un monomer pur (tabela 2).

Urmărind în continuare conţinutul în crotonaldehidă al monomerului brut, în funcţie de temperatura din reactor, s-au obţinut datele din tabela 3.

Activitatea monomerului distilat în funcţie de concentraţia crotonaldehidei este redată în tabela 4.

Din tabela 4 rezultă că, la diferenţe mari de concentraţie a aldehidei crotonice, activitatea este proporţională cu concentraţia crotonaldehidei (de exemplu determinările din 2.VI, 9.VI şi 13.VI). La valori intermediare însă, nu se poate constata o proporţionalitate directă (de exemplu determinările din 30.V, 14.VI şi 19.VI).

Dacă singura impuritate din monomer care influenţează activitatea în sens negativ ar fi aldehida crotonică, atunci ar trebui să existe paralelism între conţinutul crotonaldehidei şi proba de activitate. Însă din tabela 4 se vede că există prea multe anomalii, în sensul că, uneori, la concentraţii mici în aldehidă crotonică activitatea este mică, iar alteori, în cazurile inverse, la concentraţii mari în crotonaldehidă, activitatea monomerului este mare. Aceste anomalii sînt mai evidente dacă se face comparaţie între diferiţi monomeri cu aproximativ acelaşi conţinut în crotonaldehidă şi probele de activitate corespunzătoare (tabela 5).

Menţionăm că proba de activitate constituie o polimerizare în bloc a 20 ml monomer cu 0,4 g peroxid de benzoil efectuată într-un balon cu fund rotund de 100 ml cu un refrigerent ascendent de reflux, cronometrîndu-se reapariţia fierberii după un timp standard de încălzire.

Dacă se consideră proba de activitate a monomerului corectă din punct de vedere analitic, ar însemna că în monomerul polimerizabil mai există şi alte impurităţi în afară de crotonaldehidă, care influenţează activitatea.

Pentru a dovedi acest lucru, s-a luat un monomer cu 0,0241 g crotonaldehidă/100 ml şi activitatea $= I\ 3'\ 30''$, la care s-au adăugat cantităţi diferite de crotonaldehidă p.a. (determinată polarografic) şi apoi s-a făcut proba de activitate (tabela 6).

Concluzii

1. Din tabela 6 se vede că, adăugînd la un monomer destul de pur cantităţi diferite de crotonaldehidă p.a., o dată cu creşterea conţinutului în crotonaldehidă scade activitatea. Rezultă că dacă în monomerul polimerizabil ar exista numai crotonaldehidă ca impuritate, cu influenţă asupra activităţii, şi rezultatele din tabela 4 ar trebui să oglindească acest lucru.

2. Însă tabela 4, respectiv 5, arată că la diferiţi monomeri cu aproximativ acelaşi conţinut în crotonaldehidă există variaţii foarte mari în ceea ce priveşte activitatea. De aici rezultă că în monomerul polimerizabil, pe lîngă crotonaldehidă, mai există şi alte impurităţi cu influenţă asupra activităţii monomerului.

3. Comparînd activitatea unui monomer cu conţinut mic de crotonaldehidă, de exemplu determinarea cu 0,0133 g crotonaldehidă/100 ml şi o activitate la a IV-a încălzire, cu un monomer pur cu adaos de 0,117 g crotonaldehidă/100 ml şi totuşi activ la a II-a încălzire, rezultă şi de aici în mod evident prezenţa altor substanţe în monomerul studiat.

Pentru detectarea acestor impurităţi presupuse s-a confecţionat o coloană cromatografică preparativă, cu ajutorul căreia s-a reuşit obţinerea, prin condensare la ieşirea cromatografului, a unor fracţiuni de ordinul mililitrilor, care, analizate apoi pe coloana analitică, au permis punerea în evidenţă a încă doi componenţi necunoscuţi pînă în prezent. În continuare, prin repetarea fracţionării monomerului pe coloana preparativă, se încearcă actualmente obţinerea unei fracţiuni de monomer pur şi îmbogăţirea impurităţilor în vederea unor încercări de identificare.

4. În ceea ce priveşte efectul crotonaldehidei asupra procesului de polimerizare, din încercările noastre de pînă în prezent se observă o prelungire a duratei de polimerizare. Studiul se face în continuare pentru determinarea şi a altor efecte.

Bibliografie

1. Barg, E. I. Tehnologhiia sinteticeskih plasticeskih mass. Goshimizdat, Moskva, 1954.
2. Matsumotu, M. şi colaboratorii. În: Makromolek. Chem. **32**, 1959, p. 13–36.
3. Usami, S. În: Ref. Jurn. Himii 24*D*, 145, 1961.
4. Hais, I. M. şi Maxek, K. Cromatografia pe hîrtie. Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
5. Heyrovsky, I. şi Zuman, P. Einführung in die praktische Polarographie, V.E.B. Verlag Technik, Berlin, 1959.
6. Terentiev, A. P. şi Ianovskaia, L. A. Polarograficeskii metod v organiceskoi himii. În: Reakţii i metodî issledovaniia organiceskih soedinenii, 5, Goshimizdat, Moskva, 1957.

Laboratorul central al Uzinelor chimice-Rişnov

Analiza spectrochimică a indiului de înaltă puritate

H. Căldăraru

Cercetările din ultima vreme legate de obţinerea indiului de înaltă puritate, necesar industriei de materiale semiconductoare, au ridicat problema creşterii sensibilităţii de determinare a impurităţilor din acest material. Această necesitate a apărut din imposibilitatea determinării cu metodele existente în literatura de specialitate [1, 2] a impurităţilor din indiul metalic obţinut.

Dat fiind numărul mare al impurităţilor de determinat şi nivelul coborît al concentraţiilor lor, o metodă de concentrare a impurităţilor, însoţită de o tehnică spectrografică de emisie, s-a dovedit a fi cea mai corespunzătoare necesităţilor prezente.

Din totalitatea proprietăţilor utilizabile într-o metodă de concentrare a impurităţilor, indiul prezintă una avantajoasă, şi anume: proprietatea de a da un complex cu acidul bromhidric extractibil în eter etilic. Această proprietate a fost mult studiată în lucrările lui Irving şi Rossotti [3, 4, 5]. Pornind de la aceste lucrări, precum şi de la lucrarea lui Bock şi colaboratorii [6], care studiază cantitativ comportarea unui număr de bromuri metalice (inclusiv a bromurii de indiu) în mediu de acid bromhidric la extracţia cu eter etilic, s-a pus la punct o metodă de concentrare pentru zece elemente care prezintă interes, existente în indiul metalic.

Din tabela 1 [6] reiese că există o concentraţie optimă a acidului bromhidric (4–5 *M*) pentru care extracţia eterică a indiului se face cantitativ, concentraţie la care elementele Zn, Cu, Cd, Ni rămîn în soluţia apoasă, practic neextrase de către eter.

Încercările efectuate pentru încă şase elemente de interes, şi anume: Ag, Al, Pb, Bi, Cr şi Mn, pentru care nu existau date în literatura de specialitate, au arătat că aceste elemente rămîn cantitativ neextrase la extracţia indiului. Aceste încercări s-au efectuat pe un număr mare de probe de indiu, lipsite de aceste impurităţi, pe care s-au adăugat elementele menţionate în concentraţii corespunzătoare celor tolerabile în indiul de înaltă puritate. Controlul purităţii indiului extras, ca şi al părţii neextrase, s-a făcut spectrografic.

Astfel, s-a stabilit că în condiţiile unei molarităţi corespunzătoare a acidului bromhidric (4–5 *M*), la extracţia cu eter etilic se poate face o separare practic cantitativă, deci o concentrare, a zece impurităţi de interes din indiul metalic de înaltă puritate: Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Pb, Bi, Cr, Mn şi Ni.

Pentru determinarea acestor impurităţi s-a adoptat o tehnică spectrografică de lucru în soluţie, constînd în evaporarea preala-

Tabela 1

Molaritatea HBr	Extracția în procente pentru indiu și impuritățile de interes				
	In	Cu	Zn	Cd	Ni
1,0	15,0	0,5	1,3	0,4	<0,03
2,0	85,2	—	5,0	—	—
3,0	98,6	1,5	—	—	—
4,0	99,9	—	4,9	—	—
5,0	99,4	4,2	—	—	—
6,0	93,5	6,2	91,6	0,9	<0,03

bilă a soluției cu impurități pe platforma unui cărbune spectral, urmată de arderea lui în arc. Lucrul în soluție prezintă avantajul unei bune sensibilități și reproductibilități, precum și ușurința preparării etaloanelor. Lucrul în soluție prezintă, de asemenea, avantajul înlăturării erorilor datorate eventualelor segregări ale impurităților în probă.

Informațiile obținute dintr-o serie de încercări legate de sensibilitate și reproductibilitate indică ca sursă optimă de excitare arcul curentului alternativ. De asemenea, încercări de ardere efectuate pe profiluri diferite de electrozi de cărbune indică, ca format optim pentru evaporarea soluției, platforma neprelucrată a cărbunelui.

Această metodă se poate aplica și la analiza indiului mai puțin pur, fără o concentrare prealabilă.

Modul de lucru

Se cîntăresc 4 g indiu metalic, se introduc într-o pîlnie de separare de 100 ml și se dizolvă în 39 ml HBr * 40%. După dizolvarea totală a indiului, se adaugă un volum egal de eter etilic și se agită bine timp de 3 minute. Straturile limpezi obținute se separă, stratul apos inferior prinzîndu-se cantitativ într-un pahar de 50 ml. Se spală apoi gîtul de curgere al pîlniei de separare cu apă deionizată, aducîndu-se lichidul în același pahar. Se evaporă cu precauție această soluție, conținînd impuritățile de interes, pînă la un volum de 0,1—0,2 ml. Acest volum se aduce integral cu ajutorul unei micropipete pe platforma unui electrod de cărbune spectral așezat într-un dispozitiv de încălzire special construit. Această operație se efectuează astfel: se așază cărbunele în dispozitivul de încălzire adus la 110—120°C; se pune cu ajutorul micropipetei pe platforma electrodului o picătură din soluție și se lasă să se evapore pînă aproape de uscare, cînd se adaugă o nouă picătură, operație care continuă pînă la consumarea întregului volum din micropipetă (respectiv a întregului volum) din pahar. Se spală fundul paharului cu o cantitate foarte mică de apă deionizată (0,05 ml), care se aduce în același mod cu ajutorul micropipetei pe platforma electrodului de cărbune. Se evaporă soluția adăugată pe electrod pînă se formează o crustă albă (crusta constă din bromură de indiu neextrasă, înglobînd impuritățile de analizat). Se lasă apoi electrodul să se răcească, cînd, datorită porozității lui și higroscopicității bromurii, aceasta pătrunde superficial în electrod (încercările de spectrografiere efectuate pe un număr de electrozi la care nu s-a permis pătrunderea crustei în electrod și cele efectuate pe un alt număr la care s-a permis pătrunderea în electrod au arătat la acestea din urmă o reproductibilitate mult crescută față de primele, sensibilitatea rămînînd aceeași și într-un caz și în celălalt). În acest moment, electrodul este gata pentru a fi supus arderii în arc. Electrozii cu probele de analizat, tratați în modul arătat, precum și cei cu etaloane, se expun pe aceeași placă spectrală, condițiile spectrografice fiind următoarele:

Spectrograf: ISP-28,3, lentile condensoare, diafragma lentilei intermediare 5.
Lățimea fantei: 10 μ.
Electrozi: Spectralkohlen T_1.
Excitare: generatorul DG-2, arc de curent alternativ 5,5 A.
Timp de expunere: 75 s cu prearderea electrodului superior 30 s.
Distanța între electrozi: 1,5 mm.
Placa fotografică: Agfa Blau Extra Hart.

* Acidul bromhidric cu care s-a lucrat s-a obținut prin distilarea HBr p.a. într-o instalație de cuarț. În balonul de distilare s-a adăugat 0,2 g praf de cărbune spectral pur la un volum de 200 ml HBr p.a. Proba oarbă efectuată cu un volum egal cu acela luat în analiză nu indică prezența nici uneia dintre impuritățile de analizat.

Prepararea etaloanelor

S-a preparat o gamă de șapte etaloane cu un conținut de impurități în μg pe 0,1 ml, conform tabelei 2.

Tabela 2

Etalon	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu Ag	1,25	0,5	0,25	0,125	0,05	0,025	0,0125
Mn Cr	2,5	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,025
Al	12,5	5	2,5	1,25	0,5	0,25	0,125
Cd Bi	25	10	5	2,5	1	0,5	0,25
Ni Pb	125	50	25	12,5	5	2,5	1,25
Zn	250	100	50	25	10	5	2,5

Intervalul concentrațiilor pe elemente-impuritate a fost determinat de sensibilitatea fiecărui element în parte. Etaloanele au fost astfel preparate încît să mai conțină 0,03 g indiu pe 0,1 ml și de asemenea 2 g acid bromhidric la 100 ml soluție. Cantitățile de indiu și acid bromhidric prezente în etaloane sînt determinate de respectarea compoziției matricei probei de analizat (din analizele polarografice efectuate pe soluțiile apoase rezultate după extracția cu eter etilic a celor 4 g indiu s-a găsit un conținut de 0,03 g indiu neextras). Indiul a fost introdus în etaloane sub formă de $InBr_3$, «spectral pură», rezultată în urma extracțiilor probelor de analizat. Etaloanele au fost preparate prin dizolvarea metalelor p.a. (în cazul Ag s-a folosit $AgNO_3$ p.a.) în HBr 40% p.a. și diluarea cu apă deionizată pentru atingerea concentrațiilor corespunzătoare tabelei 2.

Un volum exact măsurat de 0,1 ml din fiecare etalon se aduce cu ajutorul unei micropipete pe electrodul încălzit, în același mod cu probele de analizat (v. modul de lucru).

Interpretarea rezultatelor

Placa fotografică conținînd etaloanele în dublu și probele de analizat a fost supusă determinărilor fotometrice cu ajutorul fotometrului rapid Zeiss model II. Curbele de lucru s-au ridicat

Tabela 3

Elementul	λ, Å	Sensibilitatea, μg	Sensibilitatea după concentrare, %
Cu	3 274,0	0,0125	$3 \cdot 10^{-7}$
Ag	3 280,7	0,025	$6 \cdot 10^{-7}$
Mn	2 794,8	0,25	$6 \cdot 10^{-6}$
Al	3 092,7	0,25	$6 \cdot 10^{-6}$
Cd	2 288,0	0,25	$6 \cdot 10^{-6}$
Bi	3 067,7	0,25	$6 \cdot 10^{-6}$
Cr	4 254,3	1,0	$2 \cdot 10^{-5}$
Ni	3 414,8	1,25	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	2 833,1	2,5	$6 \cdot 10^{-5}$
Zn	3 345,0	5,0	$1 \cdot 10^{-4}$

Tabela 4

Elementul	In 99,999	In 99,9999	Sensibilitatea metodelor existente, %
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ag	—	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Al	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—
Cd	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Ni	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Pb	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabela 5

Elementul	Introdus, μg	Găsit, μg	Eroarea relativă, %
Ag	0,5	0,69 0,23	8,0
Mn	1,15	1,05 —	8,6
Cd	11,8	12,0 6,8	20,3
Bi	10,4	8,7 6,3	27,7
Ni	50,4	44,7 34,3	21,6
Pb	50,4	37,6 36,4	26,6
Zn	110,0	109,4 80,0	13,9

în coordonatele $S - \log c$ (înnegrire absolută — logaritmul concentrației) și în coordonatele $I - \log c$ (intensitate relativă — logaritmul concentrației), acestea din urmă pentru impuritățile pentru care s-au făcut corecții de fond (Ag, Cu, Ni, Zn), concentrația fiind luată în μg. S-a trasat în prealabil curba de calibrare a plăcii fotografice pentru lungimi de undă adecvate. Conținutul de impurități din proba de analizat se determină din curbele de lucru. Valorile găsite corespund conținutului de impurități din 4 g indiu (aceasta deoarece s-a supus spectrografierii întregul conținut de impurități rezultat la extracția a 4 g indiu). Pentru găsirea conținutului procentual se amplifică valorile obținute cu factorul 25. Tabela 3 cuprinde lungimile de undă ale liniilor analitice folosite, sensibilitățile absolute în μg impuritate, precum și sensibilitățile procentuale rezultate după concentrarea impurităților din 4 g indiu metalic.

Pentru comparare se dă tabela 4, extrasă din lucrările [7], care conține limitele permise ale concentrației impurităților din indiul destinat semiconductoarelor, precum și sensibilitățile procentuale ale metodelor existente pentru aceste impurități.

Rezultă că, în comparație cu metodele existente, metoda propusă prezintă o sensibilitate mult crescută.

Precizia metodei

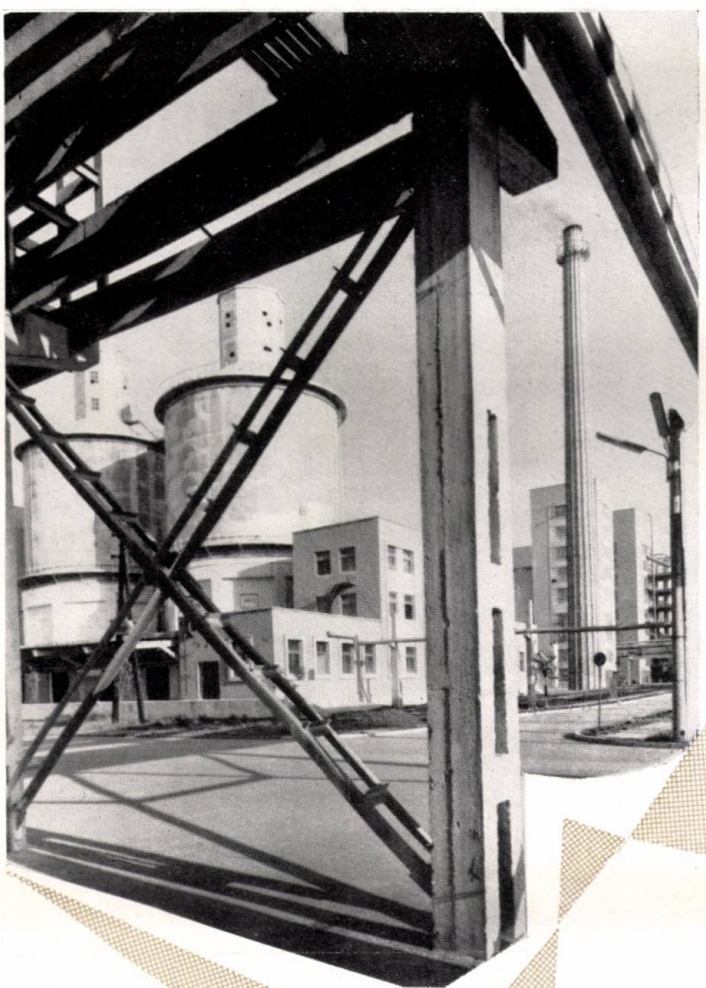
În scopul determinării preciziei metodei s-au adăugat, la nivelul concentrației etalonului II, cantități cunoscute din șapte elemente-impuritate, pe probe de bromură de indiu purificate prin extracții repetate; probele au fost supuse extracției și apoi spectrografierii împreună cu etaloanele. Se dau în tabela 5 cantitățile în μg de element-impuritate introduse și găsite, precum și eroarea medie relativă a mediei determinărilor față de valoarea teoretică.

Concluzii

Se propune o metodă spectrochimică de analiză a zece impurități din indiul metalic de înaltă puritate; metoda, prezentînd o sensibilitate mult crescută față de metodele existente, se poate aplica cu succes la controlul calității acestui material.

Bibliografie

1. Hyman, H. M. În: Appl. Spectroscopy **14**, nr. 5, mai 1960, p. 125.
2. Tu Yen, Yung-Hui Hrieh. În: Chem. Bull. Peking, nr. 2, febr. 1960, p. 16—17; cf. Anal. Abstr. **9**, nr. 7, 1962, 2682.
3. Irving, H. și Rossotti, F. J. C. În: J. Chem. Soc. nr. 6, iun. 1955, p. 1 927.
4. Irving, H. și Rossotti, F. J. C. În: J. Chem. Soc. nr. 6, iun. 1955, p. 1 938.
5. Irving, H. și Rossotti, F. J. C. În: J. Chem. Soc. nr. 6, iun. 1955, p. 1 946.
6. Bock, R., Küsche, H. și Bock, E. În: Z. Anal. Chem. **138**, 1953, p. 168.
7. *** Kacestvo materialov dlea poluprovodnikovoi tehniki, Metalurghiz dat, Moskva, 1959.



Uzinele de produse sodice-Govora.

Graţiela Stănescu

Cercetarea polimerilor cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu

Folosirea spectroscopiei în infraroşu pentru examinarea structurii fizice şi determinarea compoziţiei chimice a polimerilor înalţi a crescut mult în ultimii ani, aşa cum indică numărul mare de publicaţii cu această temă.

Dezvoltarea rapidă a tehnologiei de polimerizare şi diversitatea polimerilor obţinuţi au determinat găsirea unei metode adecvate pentru identificarea şi analiza acestor produşi. Posibilităţile de aplicare a spectroscopiei în infraroşu, ca mijloc de cercetare în industria în plină dezvoltare a polimerilor, sînt în prezent cunoscute, urmărindu-se atît identificarea şi stabilirea cantitativă a unor grupe caracteristice din moleculă cît şi interpretarea detaliată a spectrului.

Identificarea şi stabilirea grupelor caracteristice dintr-un polimer se realizează, de obicei, utilizînd corelaţii empirice deduse din studii pe molecule mai mici, conţinînd grupe similare. Aceste corelaţii au fost mult cercetate, ele formînd baza aplicaţiilor analitice ale spectroscopiei în infraroşu.

Interpretarea spectrelor polimerilor s-a dezvoltat în special în ultimii ani şi este motivată de faptul că numai printr-o bună înţelegere a spectrului se poate realiza o bună cunoaştere a structurii polimerilor.

Teoria privind originea spectrelor moleculelor mari nu diferă de aceea a moleculelor mici, dificultatea analizei spectrale a polimerilor înalţi constînd în rezolvarea ecuaţiei seculare a analizei vibraţiilor normale, datorită numărului mare de atomi din moleculă sau din unităţile moleculare care se repetă [1].

Mecanismul interpretării unui spectru cuprinde două trepte:

1) Prezicerea unui spectru conform structurii catenei unui polimer dat.

2) Atribuirea benzilor observate faţă de modurile de vibraţie prevăzute.

De profunzimea primei părţi a analizei va depinde gradul de informare care se poate obţine dintr-un spectru, deoarece concordanţa dintre spectrul observat şi cel presupus reprezintă justificarea ipotezelor făcute în legătură cu forţele şi structura moleculei. Prima treaptă a unei analize spectrale cuprinde aplicarea a două tehnici teoretice: analiza simetriei şi analiza vibraţiilor normale. Este suficient ca o moleculă să posede cîteva elemente de simetrie pentru ca să se presupună unele date despre natura spectrului moleculei. Obţinerea unor informaţii din elementele de simetrie ale moleculei se bazează pe folosirea teoriei de grup, care se aplică în mod curent la studiul moleculelor mici; aplicarea acestei teorii la analiza spectrelor polimerilor înalţi s-a realizat, în special în ultimul timp, cu destulă dificultate în condiţiile unor molecule atît de complexe.

Analiza vibraţiilor normale duce, de asemenea, la informaţii asupra naturii unui spectru, soluţia ecuaţiei seculare şi folosirea unor constante de forţă potrivite determinînd formele şi frecvenţele modurilor normale de vibraţii.

Modurile normale de vibraţii ale moleculelor, din lungul unei catene, pot fi considerate în diferite stadii de aproximare. Într-un prim stadiu se consideră că grupele de atomi din moleculă vibrează independent de restul catenei; în condiţii mai riguroase de lucru, în calculul modurilor normale de vibraţii trebuie să se ia în considerare mişcările tuturor atomilor dintr-o unitate care se repetă, din catena unui polimer, ţinîndu-se seamă de influenţa catenelor vecine, care pot provoca alterarea simetriei, modificînd cîmpul potenţial în care se mişcă atomul. Deşi majoritatea modurilor de vibraţii presupuse în acest mod sînt satisfăcătoare, unele dintre ele nu corespund realităţii. În asemenea cazuri, verificarea atribuirilor efectuate cît şi completarea calculelor, destul de laborioase în cazul moleculelor mari, se realizează cu ajutorul unor tehnici experimentale. Aceste tehnici reprezintă primele studii în infraroşu ale moleculelor complexe şi se bazează pe stabilirea aşanumitelor frecvenţe de grup [1]. Prin frecvenţe de grup se înţeleg frecvenţele de absorbţie caracteristice vibraţiilor unui grup de atomi ai moleculei, de exemplu: OH, CH_2, CH_3, C=C, C=O etc., cu ajutorul cărora se poate asocia în general absorbţia dintr-o regiune spectrală unui grup particular din moleculă. Pentru obţinerea unor date spectrale cît mai concludente este necesar să se examineze o varietate mare de probe. Dezvoltarea materialelor transparente pentru construcţia prismelor din domeniul infraroşu apropiat şi folosirea unor spectrometre perfecţionate, cum sînt cele cu reţea, au făcut posibilă stabilirea pe cale experimentală a frecvenţelor de grup.

Sistematizarea acestor date în tabele [2] permite, în general, identificarea pe un spectru necunoscut a unui număr suficient de legături sau grupe caracteristice cu care să se poată reconstitui eventual formula structurală a unui polimer dat. Totuşi, întrebuinţarea tabelelor de corelaţii trebuie făcută cu anumite rezerve, luîndu-se în consideraţie influenţele electronice sau ponderale ale grupelor vecine, care pot provoca deplasări ale benzilor de vibraţie.

Uneori vibraţii de grupe diferite absorb în aceeaşi regiune spectrală, ducînd la confuzii în privinţa atribuirii benzilor de absorbţie; în asemenea cazuri, pentru identificarea precisă a benzilor de absorbţie se folosesc metode de lucru suplimentare. Dintre acestea, cel mai des se utilizează înlocuirea atomilor de hidrogen cu deuteriul şi studii în lumina polarizată [3, 4]. Prin metoda deuterării se pot identifica cu exactitate frecvenţele hidrogenului, care în cazul polimerilor reprezintă o parte importantă faţă de modurile de vibraţie din catenă. Înlocuirea hidrogenului cu deuteriu provoacă deplasarea sau dispariţia benzii, verificîndu-se dacă banda respectivă are originea dintr-o legătură de hidrogen şi atribuindu-se banda specifică.

În cazul polimerilor orientaţi, un mijloc important pentru atribuirea benzilor de absorbţie este folosirea radiaţiei infraroşii polarizate. La trecerea unui fascicul cu radiaţie polarizată într-o anumită direcţie, printr-un polimer orientat, o

Tabela 1

Frecvenţă, cm^{-1}	Atribuiri
610)	
640)	ν (OH)
825	
851	ν (CC) întindere
890	
917	ν (CH_2) legănare
1040	
1087)	
1096)	ν (CO) întindere
1144	ν (C—O—C—) întindere
1215	
1235	ν (CH)
1320)	
1326)	ν (CH+OH) încovoiere
1376	ν (CH_2)
1430	ν (CH_2) încovoiere
1446	ν (CH+OH) încovoiere
2840	ν (CH) întindere
2910	ν (CH_2) întindere simetrică
2942	ν (CH_2) întindere asimetrică
3340	ν (OH) întindere

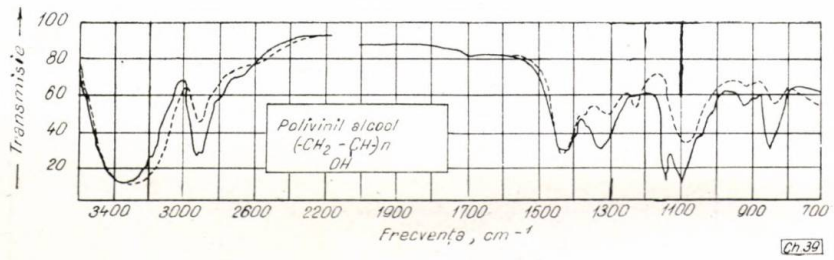


Fig. 1.

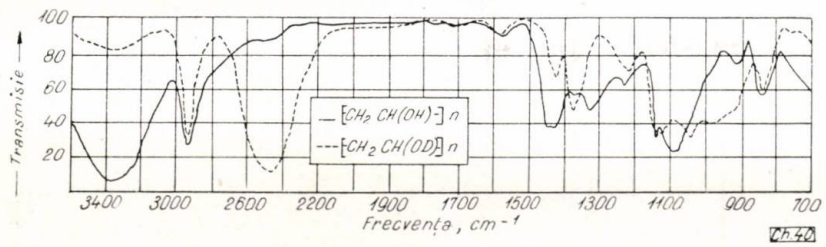


Fig. 2.

anumită bandă de absorbție va avea intensitatea maximă, dacă direcția momentului de dipol corespunzătoare vibrației este în aceeași direcție cu vectorul electric al radiației polarizate, și intensitatea minimă, atunci cînd vectorul vibrației ei este rotit cu 90° față de vectorul electric al radiației polarizate. Studii în lumină polarizată se fac actualmente curent atît la polimerii cristalini cît și la alți polimeri care prezintă o oarecare simetrie moleculară.

Pentru a ilustra cele expuse redăm în continuare, după K r i m m și colaboratorii [4], interpretarea spectrului alcoolului polivinilic. Autorii au studiat spectrul alcoolului polivinilic obișnuit și alcoolului polivinilic deuterat, în lumină naturală și lumină polarizată, în intervalul 600–3 600 cm^{-1}. În tabela 1 sînt indicate benzile de absorbție caracteristice pentru alcoolul polivinilic, cu atribuirile respective.

În figura 1 sînt redate spectrele alcoolului polivinilic în lumină polarizată, curba plină reprezentînd transmisia cu vectorul electric perpendicular pe direcția de întindere, iar curba punctată – transmisia cu vectorul paralel pe direcția de întindere. Spectrele alcoolului polivinilic deuterat și nedeuterat sînt redate în figura 2. Se observă că, prin deuterare, următoarele benzi: 1 096 cm^{-1}, 1 326 cm^{-1}, 1 446 cm^{-1}, 3 340 cm^{-1} slăbesc sau dispar.

Benzile de la 851 cm^{-1}, 1 144 cm^{-1} și 1 235 cm^{-1} apar puțin deplasate.

Polimerul deuterat prezintă următoarele benzi noi:

985 cm^{-1}
1 052 cm^{-1}
1 128 cm^{-1}
1 384 cm^{-1}
2 480 cm^{-1}

După o sumară trecere în revistă a posibilităților spectroscopiei în infraroșu privind stabilirea structurii polimerilor, în cele ce urmează se vor arăta cîteva dintre cele mai frecvente aplicații ale spectroscopiei în infraroșu la analiza curentă a polimerilor.

Pentru studiul spectroscopic în infraroșu al polimerilor se folosește în general aparatura obișnuită, deoarece prismele și detectoarele acestor aparate au suficientă putere de rezolvare și sensibilitate [5]. Probele de polimeri se pot prepara în stare solidă, în soluție sau suspensie. De obicei se lucrează cu filme de polimeri a căror grosime poate să varieze între limite destul de largi, pentru studiul benzilor fundamentale fiind în general suficiente grosimi de ordinul cîtorva microni. Dificultatea constă în obținerea unor filme uniforme și în măsurarea lor cu exactitate. Filmele de polimeri se prepară prin evaporarea soluțiilor de polimeri întinse în strat subțire pe suprafețe netede (sticlă), prin presarea polimerului la cald între două plăci metalice sau prin întinderea unei soluții suficient de concentrate pe ferestre de clorură de sodiu, bromură de potasiu etc. și evaporarea ulterioară a solventului. Dacă polimerul poate fi obținut sub forma unei pulberi fine, se folosește tehnica pastilării cu bromură de potasiu. În acest caz trebuie să se țină seamă de faptul că o presiune mare poate afecta proprietățile fizice ale polimerului, determinînd apariția unor forme polimorfe. Polimerii insolubili mai pot fi examinați în ulei de parafină. Pentru probele de polimeri orientați, metoda generală de a produce orientarea în lungul catenei este prelucrarea mecanică: laminarea sau întinderea. Condițiile de lucru au o mare influență asupra gradului de orientare, asupra cristalinității sau a altor proprietăți fizice, factorii cei mai importanți fiind temperatura, umiditatea și cantitățile de solvent sau plastifiant prezente în probă. În general, pentru a putea identifica un polimer este necesară separarea lui de plastifiant și catalizator, prin extracție cu solvenți sau prin distilare, și numai după aceea se trece la analiza propriu-zisă a polimerului, folosind una dintre tehnicile de lucru menționate.

Determinarea produșilor de reacție și a vitezei de polimerizare

Spectrele de absorbție în infraroșu pot fi folosite atît la stabilirea produșilor de reacție cît și la determinarea vitezei de polimerizare din viteza cu care anumite grupări individuale apar sau dispar în amestecul de reacție.

Măsurătorile spectrale pot fi efectuate pe aceeași probă, continuu sau la intervale de timp, deoarece, în general, radiația infraroșie nu influențează reacția. Tehnica spectrelor infraroșii a fost utilizată cu rezultate bune la determinarea vitezei de polimerizare a stirenului [6]. Reacția de polimerizare a stirenului a fost urmărită într-o cuvă încălzibilă și, stabilind dependența dintre timpul și intensitatea unei benzi din spectrul de absorbție a stirenului, care variază în timpul reacției de polimerizare, s-a putut determina viteza de polimerizare. În acest scop s-a utilizat banda de CH de la 2 932 cm^{-1}, care lipsește din monomer.

Determinarea tipului și gradului de nesaturare

Cunoașterea tipului și gradului de nesaturare la polimerii olefinici are o mare importanță datorită efectelor pe care le poate avea gradul de nesaturare asupra proprietăților fizico-mecanice ale polimerilor. Cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu s-au stabilit, în general, gradul de substituire și chiar configurația unui polimer olefinic. Așa, de exemplu, s-a stabilit că olefinele de tipul $R_2C{=}CH_2$, în care R este un grup alchilic, sînt caracterizate prin legătura carbon-hidrogen de întindere care apare la 910 cm^{-1}, grupul vinilic $-CH{=}CH_2$ fiind în general caracterizat prin benzile de la 990 și 910 cm^{-1} [3].

Benzile de la 890 cm^{-1} pun în evidență grupul:

[3].

În figura 3 sînt redate benzile de nesaturare din polietilena liniară, cu indicația grupelor caracteristice.

La olefinele de tipul $RCH = CHR$, care depind de configurațiile cis-trans, banda caracterizînd tipul trans:

apare pe la 960 cm^{-1}, banda caracteristică legăturii cis:

fiind localizată între 680 și 740 cm^{-1} [7].

Pozițiile acestor benzi pot fi deplasate apreciabil prin înlocuirea lui R cu diferite grupe funcționale. Așa, de

exemplu, la cauciucul natural, datorită substituentului metilic de la carbonul α, frecvența legăturii cis-1,4 apare puternic deplasată (la 840 cm^{-1}). În cazul cauciucului sintetic, poziția acestei benzi se deplasează din nou la 825 cm^{-1}, datorită înlocuirii grupului metil cu un atom de clor. În figura 4 se arată cum pot fi folosite aceste

Fig. 3.

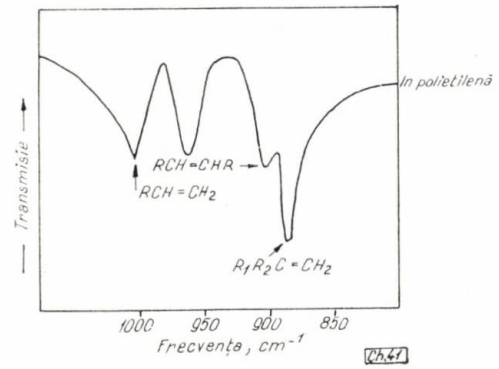
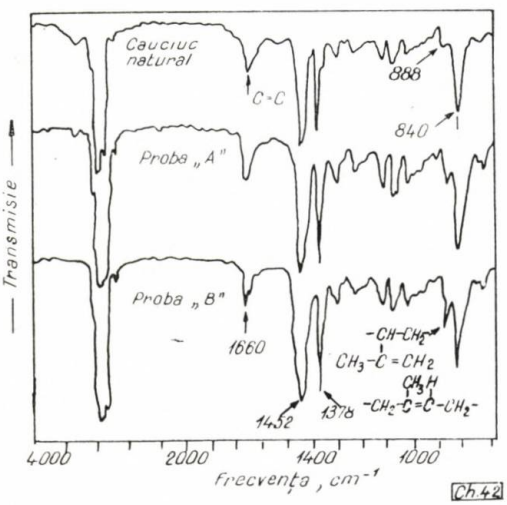


Fig. 4.



indicații la analiza structurală a unor probe de cauciuc sintetic, foarte apropiate din punctul de vedere al structurii chimice de cauciucul natural [3].

Cauciucul natural este caracterizat prin banda puternică de la 840 cm^{-1}, care pune în evidență legătura cis-1,4 în proporție de circa 98%; prezența legăturii 3,4 într-o concentrație de circa 2% este indicată prin banda de la 888 cm^{-1}. Banda de la 1 660 cm^{-1} este atribuită legăturii C=C și caracterizează o concentrație mare de nesaturare internă. Următoarele spectre reprezintă două probe de cauciuc sintetic de tipul cauciucului natural.

Intensitatea benzii de la 888 cm^{-1}, caracterizînd o concentrație de >2% în legătura 3,4, cît și natura de dublet a benzii de la 1 660 cm^{-1} atribuită unei cantități mari de nesaturare internă și externă din proba *B* arată că această probă diferă mult de cauciucul natural. În spectrul probei *A*, intensitatea benzii de la 888 cm^{-1} corespunzînd unei concentrații de circa 2% în legătura 3,4 și natura de singlet a benzii 1660 cm^{-1}, caracterizînd nesaturarea din catenă, confirmă că această probă are un conținut ridicat în legătura cis-1,4.

Metoda spectroscopiei în infraroșu poate servi nu numai la determinarea tipului de nesaturare, ci și la stabilirea cantitativă a gradului de nesaturare a microstructurii. Microstructura poliizoprenului sintetic s-a determinat după o metodă modificată a lui R i c h a r d s o n și S a c h e r [8]. Măsurătorile au fost efectuate pe benzile de la 838 și 843 cm^{-1} (pentru legăturile cis- și trans-1,4), 889 cm^{-1} (pentru legătura 3,4) și 910 cm^{-1} (pentru legătura 1,2). Coeficienții de absorbție la lungimile de undă caracteristice au fost stabiliți pe cauciucurile naturale hevea și balata (pentru adiția cis- și trans-1,4, respectiv) și pe cîteva hidrocarburi pure (pentru adițiile 1,2 și 3,4). Calculele au fost efectuate rezolvîndu-se sistemul de ecuații de tipul:

$$D = (e_1 C_1 + e_2 C_2 + e_3 C_3 + \ldots) l,$$

Fig. 5.

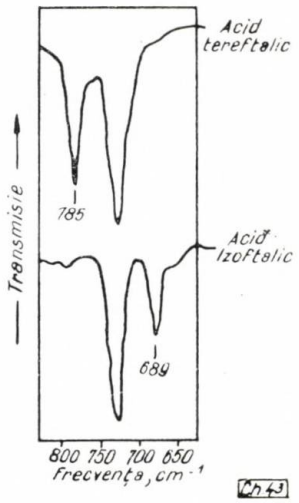


Fig. 6.

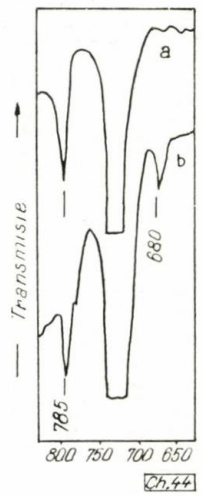
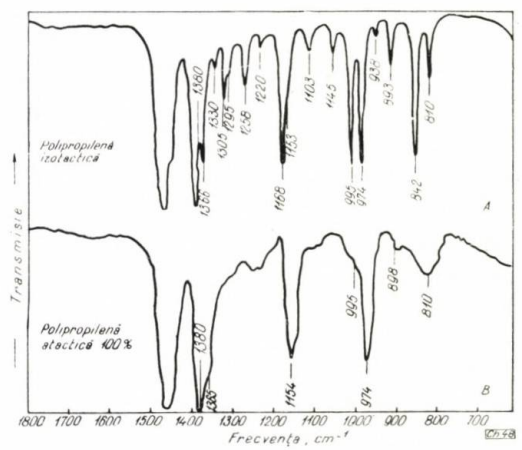


Fig. 7.



în care:

D este absorbția la o anumită lungime de undă;

e — coeficientul de absorbție al unui component la o lungime de undă dată;

C — concentrația componentului;

l — lungimea cuvei.

Determinarea benzilor aromatice

Dintre macromoleculele cu importanță industrială, familii importante cuprind în structura lor nuclee benzenice: polimeri sau copolimeri de stiren, fenoplaste, rășini poliesterice etc. Pentru decelarea nucleului aromatic, în general se iau în considerare frecvențele fundamentale din regiunea 3 000—3 090 cm^{-1}, care caracterizează vibrațiile legăturii CH de întindere, și din regiunea 1 500—1 600 cm^{-1}, caracteristică vibrațiilor legăturii C=C aromatic, în planul moleculei. Interesantă apare, de asemenea, regiunea 650—850 cm^{-1}, folosită în mod curent pentru stabilirea substituției aromatice. În figura 5 sînt redate spectrele acizilor tereftalic (parasubstituit) și izoftalic (metasubstituit). Banda de la 785 cm^{-1} caracterizează nucleul parasubstituit, iar banda de la 685 cm^{-1} este atribuită inelului metasubstituit [3]. Spectrele din figura 6 (*a*, *b*) arată cum se pot folosi aceste informații. Figura 6 *a* reprezintă spectrul unei probe de polietilentereftalat din comerț, catena inelului aromatic din acest polimer fiind legată în poziția para. Spectrul din figura 6 *b* reprezintă o probă de polietilentereftalat modi-

ficat, prezența benzii de la 680 cm^{-1} indicînd, în afara nucleelor parasubstituite de tereftalat, și o cantitate mai mică de acid izoftalic, ca impuritate.

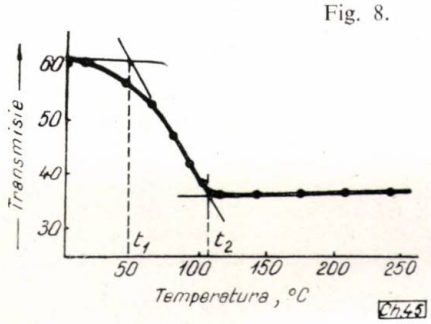
Determinări de cristalinitate

Majoritatea polimerilor se află în stare parțial sau complet cristalină, conținutul în faza cristalină fiind determinat obișnuit prin metode roentgenografice și dilatometrice.

Lucrări recente [3, 9, 10, 11] au arătat că spectrele de absorbție în infraroșu ale polimerilor cristalini și amorfi prezintă o serie de benzi caracteristice celor două stări, datorită diferențelor de simetrie și structură, și pot fi utilizate la determinarea gradului de cristalinitate. În acest mod s-a stabilit cristalinitatea relativă în polipropilenă și polietilenă.

În figura 7 sînt reprezentate spectrele *A* și *B* ale unor probe de polipropilenă izotactică (considerată în majoritate cristalină) și atactică (considerată amorfă). Din compararea celor două spectre rezultă că unele benzi sînt sensibile față de prezența fazei cristaline și pot fi folosite la determinarea gradului de cristalinitate, iar alte benzi, denumite «intacte», sînt independente de faza cristalină, înălțimea lor depinzînd numai de grosimea peliculei. În cazul polipropilenei, benzile de la 995 și 974 cm^{-1} se pot folosi respectiv ca benzi de cristalinitate și intacte. Raportul absorbțiilor benzilor 995/974 cm^{-1}, pentru o serie de probe cu un grad de cristalinitate stabilit după o etalonare prealabilă cu metoda roentgenografică sau densimetrică, servește la determinarea cristalinității relative a polipropilenei. Determinarea valorilor absolute ale gradului de cristalinitate se realizează măsurînd intensitățile benzilor din spectrele probelor topite, în scopul eliminării modificărilor de cristalinitate care pot surveni în urma prelucrării probei 9, 10, 11]. Determinarea cristalinității absolute la polietilenă s-a

Fig. 8.



efectuat urmărindu-se creșterea benzii 1 308 cm^{-1}, caracteristică fazei amorfe, în timpul topirii polietilenei [9]. În figura 8 este reprezentată curba dependenței de temperatură a transmisiei benzii 1 308 cm^{-1}. Măsurînd valorile densității optice pe banda 1 308 cm^{-1} la două temperaturi, t_1 și t_3, mai mare și mai mică decît temperatura finală de topire t_2, se poate calcula procentul gradului de cristalinitate din polietilenă.

Determinarea gradului de ramificare

Ramificarea catenei unui polimer influențează, în general, proprietățile fizico-mecanice ale produsului; de aceea determinarea gradului de ramificare prezintă interes din punct de vedere practic. Ramificarea catenei polietilenei, de exemplu, se caracterizează prin numărul de grupe CH_3, care pot fi determinate cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu [3]. Banda de absorbție a grupului CH_3 (terminal din catenă) este situată la 1 378 cm^{-1}, așa cum se observă în figura 9. În spectrul polietilenei liniare cap-coadă (polimetilena) apar numai benzile de la 1 355 și 1 370 cm^{-1}, caracteristice grupelor CH_2. În spectrul polietilenei ramificate, pe lîngă cele două benzi caracteristice grupelor CH_3, apare banda metilică de la 1 378 cm^{-1}. Conținutul în grupe CH_3 s-a stabilit aplicînd metoda spectrelor compensate, cu ajutorul căreia se elimină efectul de interferență a benzilor vecine. Potrivind în fasciculul de referință o probă de polimetilenă, de grosime convenabilă, și așezînd în fasciculul de probă o peliculă de polietilenă ramificată, absorbția grupelor CH_2 se compensează, și în spectru apare numai absorbția caracteristică grupelor CH_3. Figura 10 reprezintă spectrele unei probe de polietilenă ramificată și un spectru compensat de polietilenă. Măsurînd intensitatea benzii de absorbție de la 1378 cm^{-1} pe o probă de polietilenă și comparînd-o cu aceea a unui spectru compensat de polietilenă cu un conținut cunoscut de grupe CH_3, se poate determina conținutul în grupe CH_3, și deci gradul de ramificare.

Urmărirea proceselor de îmbătrînire și prelucrare termomecanică

În ultimul timp, spectrele de absorbție în infraroșu au fost folosite la urmărirea proceselor de oxidare și îmbătrînire a unor polimeri, în urma operațiilor de prelucrare, cît și la studierea proceselor de întărire a rășinilor de diferite tipuri. Așa, de exemplu, cu ajutorul spectrelor în infraroșu s-a urmărit termoîmbătrînirea acetalilor alcoolului polivinilic [12], modificări care apar la prelucrarea termomecanică a polipropilenei [13], și s-a studiat procesul de întărire a rășinii rezolice fenol-formaldehidă [14].

Spectroscopia în infraroșu s-a dovedit utilă și la studiul moleculelor polimerilor naturali, ca: hidrați de carbon, polizaharide, acizi nucleici, polipeptide, care prezintă interes din punct de vedere biologic sau biochimic și a căror tratare nu formează obiectul lucrării de față.

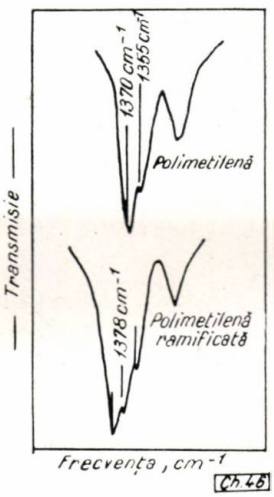
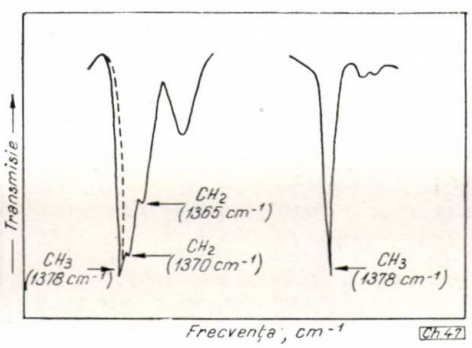


Fig. 9.

Fig. 10.



Concluzii

Cu toată complexitatea moleculelor mari, spectroscopia în infraroșu a fost aplicată cu succes la studiul polimerilor. Rezolvarea unor probleme importante, ca: stabilirea structurii chimice, interpretarea spectrelor, informații despre poziția atomilor și aranjarea lor în moleculă, precum și o serie de măsurători cantitative au făcut ca această metodă să devină un ajutor prețios în domeniul științei polimerilor.

Bibliografie

1. Clark, G. L. The Encyclopedia of Spectroscopy. London, 1960.
2. Bellamy, L. J. The infrared Spectra of complex molecules. New York, 1958.
3. Luongo, J. P. În: Analytical Chemistry, **33**, nr. 13, dec. 1961, p. 1816.
4. Krimm, S., Liang, C. Y. și Sutherland, G. B. B. M. În: Journ. Polymer Sci., **22**, 1956, p. 227.
5. Thompson, H. V. Advances in Spectroscopy, **1**, New York 1959.
6. Slowinski, E. J. și Claver, G. C. În: Journ. Polymer Sci., **17**, 1955, p. 269.
7. McMurry, H. L. și Thornton, V. În: Anal. Chem., **24**, nr. 2, febr. 1952, p. 318.
8. Richardson, W. S. și Sacher, A. J. În: Journ. Polymer Sci., **10**, 1953, p. 353.
9. Nikitin, V. N. și Pokrovski, E. Y. În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., **95**, nr. 1, ian. 1954, p. 109.
10. Nikitin, V. N. și Pokrovski, E. I. În: Izvestiia Akad. Nauk S.S.S.R., seria fizică, 18, nr. 6, iun. 1954, p. 735.
11. Pokrovski, E. I. și Volkenstein, M. V. În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., 115, nr. 3, mart. 1957, p. 552.
12. Popova, G. S. În: Izvestiia Akad. Nauk S.S.S.R., seria fizică, nr. 10, oct. 1959, p. 1205.
13. Goldenberg, A. L. În: Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 8, aug. 1961, p. 1224.
14. Igonin, L. A., Mirahmedov, M. M. ș.a. În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R. - **141**, nr. 6, iun. 1961, p. 1366.

Unele măsuri de protecție la manipularea și depozitarea etilenoxidului

Etilenoxidul, $CH_2—CH_2$ (cu O), este la temperatura obișnuită un gaz avînd o densitate în raport cu aerul de 1,52. Punctul de fierbere a etilenoxidului este la 10,5°C, temperatura critică 196°C și presiunea critică 73,3 kg/cm².

Densitatea etilenoxidului lichid scade de la 0,900 g/cm³ la 0°C la 0,826 g/cm³ la 50°C, iar volumul specific al vaporilor de etilenoxid crește de la 1,111 cm³/g la 0°C la 1,210 cm³/g la 50°C.

Căldura latentă de topire a etilenoxidului este 1,24 kcal/mol, iar cea de vaporizare 6,1 kcal/mol. Căldura specifică a etilenoxidului lichid este 20,52 cal/mol°C la 0°C, respectiv 20,96 cal/mol°C la 25°C, iar a etilenoxidului gaz 11,60 cal/mol°C la 25°C. Căldura de polimerizare este 22 kcal/mol, iar limita de explozie în amestec cu aerul 3—100% vol.

Presiunea de vapori a etilenoxidului crește de la o atmosferă la 10,5°C la 3 at la 40°C, respectiv 9 at pentru temperatura de 80°C, pentru a atinge 25 at la temperatura de 130°C. La temperatura de 170°C, presiunea de vapori a etilenoxidului atinge 55 at, iar la temperatura de 190°C, 70 at.

Etilenoxidul polimerizează lent chiar la temperatura camerei. Căldura rezultată din acest proces, dacă nu poate fi cedată mediului înconjurător, se acumulează în masa de etilenoxid și mărește viteza de polimerizare, putîndu-se ajunge astfel chiar la explozie. Procesul de polimerizare poate fi foarte mult accelerat de unele impurități în cantități foarte mici, care au o acțiune catalitică. Și în acest caz, dacă nu există mijloace eficiente pentru preluarea căldurii degajate, se poate ajunge la explozie. Prin încălzire, etilenoxidul se degradează prin reacții, de asemenea, exoterme. Cu apa, etilenoxidul formează la temperaturi de sub 12,5°C un hidroxid consistent, de asemenea periculos. Etilenoxidul arde și este exploziv. Limita de explozie inferioară în amestec cu aerul este de 55 g/m³. Limită superioară de explozie nu există, întrucît etilenoxidul gaz în stare pură poate ajunge la explozie prin simplu contact cu suprafețe încălzite chiar în absența aerului.

Spre deosebire de etilenoxidul în fază gazoasă, cel pur, în stare lichidă nu se autoaprinde.

Amestecuri de etilenoxid gaz cu o cantitate mai mare de 35% vol. N_2 sau 28% vol. CO_2 sau 25% vol. CH_4 sau 15% vol. C_3H_8 nu mai sînt explozive.

De asemenea, se înlătură pericolul de explozie a etilenoxidului lichid dacă în spațiul de evaporare din rezervor rămas deasupra lichidului există un strat-tampon alcătuit din unul dintre gazele sus-menționate.

Măsurile de protecție împotriva incendiilor și exploziilor în instalațiile în care se lucrează cu etilenoxid sînt în funcție de condițiile locale. Trebuie respectate următoarele recomandații generale:

— amplasarea instalațiilor trebuie făcută în hale spațioase și ușor de supravegheat, construite din materiale neinflamabile, în așa fel încît în caz de explozie să permită o ușoară evacuare a suprapresiunii (pereți și acoperiș zburător);

— diferitele faze ale instalațiilor în care se lucrează cu etilenoxid trebuie, pe cît posibil, separate unele de altele prin ziduri de beton; zonele de depozitare trebuie în orice caz separate de cele de fabricație;

— instalațiile trebuie să aibă cît mai multe căi de acces libere;

— rezervoarele de etilenoxid trebuie să fie răcite și izolate;

— în cazul folosirii unor rezervoare mari de etilenoxid trebuie asigurate posibilitatea golirii acestora de la distanță și posibilitatea transportului etilenoxidului lichid în afara regiunii periculoase;

— la toate instalațiile în care se manipulează etilenoxid trebuie prevăzute dispozitive automate de alarmă, care să semnalizeze orice început de incendiu;

— instalațiile în care se manipulează etilenoxid trebuie dotate cu aparatură de măsură și control cu citire de la distanță pentru controlul temperaturii, presiunii, debitului, nivelului lichidului etc.; parametrii urmăriți trebuie înregistrați continuu;

— atît aparatura de măsură și control cît și utilajele trebuie supravegheate și verificate continuu pentru evitarea oricărei posibilități de dereglare sau orice altă defecțiune;

— instruirea minuțioasă a personalului care lucrează cu etilenoxid asupra proprietăților acestei substanțe și a măsurilor de prevenire a pericolelor.

★

Apariția unui incendiu într-o instalație în care există etilenoxid constituie un pericol deosebit. Oprirea incendiilor provocate de etilenoxid se realizează în primul rînd prin închiderea sau limitarea cantității de etilenoxid disponibilă. Amestecul de etilenoxid și aer care nu s-a aprins încă constituie un pericol și mai mare în caz de incendiu decît etilenoxidul care arde. În afara limitării cantității de etilenoxid disponibilă, pentru stingerea incendiului se pot folosi extinctoare cu bioxid de carbon sau cu pulberi. În cazul aprinderii unor cantități foarte mici de etilenoxid, incendiul poate fi stins și cu apă, folosindu-se o cantitate de apă de cel puțin douăzeci de ori mai mare.

În cazul apariției unei fisuri la rezervoarele de etilenoxid, acestea se vor goli de îndată în alte rezervoare amplasate în afara zonei respective.

În ceea ce privește pericolul de explozie a etilenoxidului, acesta există practic la toate proporțiile de amestec etilenoxid-aer. Pentru a se evita orice posibilitate de pătrundere a aerului în instalațiile de etilenoxid, acestea se prevăd cu ventile de reținere pentru flacără la toate țuțurile de aerisire.

Ventile de reținere se folosesc și la conductele prin care circulă substanțele care reacționează ușor cu etilenoxidul cu degajare de căldură sau care au o acțiune catalitică de polimerizare a acestuia, pentru a se evita pătrunderea etilenoxidului în rezervoare sau pe conductele prin care circulă asemenea substanțe.

Întrucît ridicarea temperaturii prezintă pericolul autoamorsării reacției de polimerizare, pentru cantități mari de etilenoxid lichid, chiar în absența aerului, există pericolul exploziei sub acțiunea căldurii, fapt pentru care rezervoarele trebuie obligatoriu răcite. La vasele de reacție în care se introduce etilenoxid se va evita, pe cît posibil, acumularea unor cantități mari din această substanță.

Dacă etanșeitatea aparaturii în care se lucrează cu etilenoxid nu poate fi absolut complet asigurată, trebuie realizată o ventilație deosebit de eficientă a zonei de lucru, iar atmosfera trebuie controlată continuu prin analiză. Cu toate măsurile de precauție luate, se pot întîmpla accidental scăpări de etilenoxid în atmosfera zonei de lucru, așa încît trebuie luate măsuri de prevenire a exploziei și în această situație. În acest sens se interzic în zonele de lucru focurile deschise, se izolează toate suprafețele fierbinți și se folosesc scule și echipament de protecție antiscîntei. Instalațiile electrice se vor confecționa în condiții de mediu exploziv, iar punerea la pămînt a întregii instalații este obligatorie.

★

Toxicitatea etilenoxidului nu trebuie, de asemenea, neglijată. În stare gazoasă, acesta are o acțiune iritantă asupra mucoasei ochiului și a aparatului respirator. La inhalarea unei cantități mai mari de etilenoxid, acesta provoacă crampe, diaree, accese de sufocare. O dificultate principală în luarea măsurilor de prevenire a intoxicațiilor cu etilenoxid constă în faptul că nu se sesizează prezența lui în aer nici în concentrații dăunătoare. Limita sub care etilenoxidul nu produce intoxicații prin inhalare în timpul unui schimb de lucru de opt ore este de 100 cm³ gaz la m³ aer. Dacă nu se pot asigura concentrații de etilenoxid în atmosfera zonei de lucru sub această

limită, purtarea măştilor de protecţie devine obligatorie. Etilenoxidul lichid şi soluţiile apoase ale acestuia au o acţiune iritantă asupra pielii, provocînd băşici. Efecte similare poate produce şi etilenoxidul gaz asupra pielii transpirate. Stropirea ochilor cu etilenoxid lichid poate duce pînă la orbire. De aceea la manipularea etilenoxidului lichid trebuie evitat contactul cu pielea şi trebuie feriţi ochii cu ajutorul ochelarilor de protecţie. În caz de stropire a pielii cu etilenoxid lichid, zona atinsă se va spăla imediat cu apă şi apoi se vor aplica pansamente sterile. Persoanele intoxicate prin inhalare de etilenoxid se vor transporta imediat în poziţie culcată la aer, unde li se vor da îngrijirile corespunzătoare. Arsurile provocate de etilenoxid se vor trata ca şi celelalte arsuri chimice. Îmbolnăviri cronice datorită etilenoxidului nu s-au constatat pînă acum.

Protecţia corpului şi a aparatului respirator la manipularea etilenoxidului este determinată de concentraţia acestuia în zona de lucru şi de cantităţile ce se manipulează. Astfel, în cazul unor cantităţi foarte mici de etilenoxid gaz se vor purta mănuşi, ochelari de protecţie şi mască de gaze cu filtru. În cazul unor concentraţii mai mari, se vor folosi costume de protecţie etanşe la gaze, cu alimentare cu aer proaspăt în mască.

★

La confecţionarea utilajelor şi instalaţiilor prin care se manipulează etilenoxidul trebuie luate în considerare următoarele recomandări:

Ca material de construcţie pentru aparate şi utilaje se vor evita metalele care pot da acetiluri periculoase şi în special cuprul sau aliajele ce conţin mai mult de 65% cupru, întrucît etilenoxidul poate să conţină urme de acetilenă.

Trebuie ferită încălzirea rezervoarelor de etilenoxid faţă de orice sursă de căldură, inclusiv razele solare. Rezervoarele trebuie izolate şi răcite, folosindu-se ca agent de răcire glicolul. Ştuţurile de aerisire şi supapele de siguranţă vor fi prevăzute cu ventile de reţinere pentru flacără. Conductele de aerisire se vor amplasa deasupra acoperişului, astfel ca gazele refulate prin acestea să nu fie periculoase. Conductele de golire ale instalaţiilor, precum şi cele de aducere a azotului trebuie prevăzute, de asemenea, cu ventile de reţinere. Pe conductele de aerisire ale rezervoarelor se vor monta răcitoare cu glicol şi spălătoare cu glicol înaintea ventilelor de reţinere.

Alimentarea cu azot se va face dintr-un gazometru sau de la o conductă de azot sub presiune, dotată cu un ventil cu reglare automată a presiunii.

Pentru citirea nivelului de etilenoxid lichid din rezervoare este recomandabil a se folosi indicatoare de nivel cu dispozitive de alarmă ce acţionează la atingerea nivelului maxim admis.

După transvazarea unei cantităţi oarecare de etilenoxid prin conducte, acestea nu se vor lăsa niciodată pline. Ele se vor goli imediat cu azot. Ca material de garnituri la conducte se recomandă klingeritul pentru temperatura ordinară sau teflonul pentru temperaturi mai ridicate. Nu se recomandă folosirea cauciucului ca material de garnitură.

Rezervoarele de etilenoxid se recomandă să fie menţinute prin răcire la o temperatură de −10°C. Se recomandă folosirea glicolului ca agent de răcire prin serpentine sudate pe suprafaţa exterioară a rezervorului. Întrucît răcirea interioară implică necesitatea unor presetupe absolut etanşe, nu se recomandă folosirea dispozitivelor de răcire interioară. O verificare cel puţin anuală a instalaţiei de răcire este necesară chiar în cazul serpentinelor exterioare, pentru a descoperi eventualele degradări ale instalaţiei datorită coroziunii.

Temperatura rezervoarelor se va controla cel puţin o dată pe oră. Se recomandă folosirea unor înregistratoare de temperatură cu dispozitive de alarmă. Controlul interior al rezervoarelor de etilenoxid se va face cel puţin o dată la 4 ani. La introducerea etilenoxidului din rezervor în reactoare, cantităţile ce se vor admite trebuie astfel dozate încît acestea să reacţioneze pe cît posibil instantaneu cu ceilalţi reactanţi. Nu este permisă acumularea unor cantităţi mari de etilenoxid nereacţionat în reactoare. Supravegherea mersului reacţiei prin măsurarea temperaturii, presiunii şi prin control chimic este absolut necesară. În mod frecvent se montează un vizor pe capacul reactorului, fixat prin două ventile speciale de etanşare, astfel încît supravegherea reacţiei să poată fi posibilă şi vizual. Spaţiul de evaporare din reactor trebuie ţinut în permanenţă sub azot, cu aceleaşi măsuri şi dispozitive de siguranţă ca şi la rezervoare. Pe conductele prin care circulă etilenoxidul se prevăd ventile de golire şi ventile de siguranţă, precum şi racorduri de spălare cu azot.

Trebuie luate cele mai stricte măsuri de supraveghere pentru a se evita intrarea altor gaze sau lichide pe conductele sau în rezervoarele de etilenoxid, sau pătrunderea acestuia pe alte circuite, în afara utilajului în care au loc reacţiile pentru care este adus.

Cisternele de cale ferată în care se transportă etilenoxidul trebuie bine izolate termic, astfel ca temperatura în timpul transportului să nu depăşească niciodată 25°C. Pe capacul cisternei trebuie prevăzute trei ventile, şi anume:

— unul care este legat cu o conductă ce pătrunde pînă în fundul cisternei şi care serveşte la umplerea şi golirea cisternei;

— al doilea ventil, legat de o conductă care pătrunde în cisternă numai pe o adîncime de circa 700 mm, este folosit ca ştuţ de preaplin, în timpul umplerii cisternei, şi ca racord de azot, în timpul golirii;

— al treilea ventil este folosit pentru degazare.

Pentru transvazarea unei cisterne de etilenoxid într-un rezervor, cisterna se va racorda printr-o conductă la conducta de umplere a rezervorului. Pentru a se evita orice posibilitate de contact cu aerul a etilenoxidului gaz în timpul transvazării, conducta de aerisire a rezervorului va trece printr-un răcitor cu serpentină şi un vas de colectare. Vasul de colectare este legat prin flanşe de siguranţă pe o parte cu atmosfera, iar cealaltă parte cu conducta de azot, care este ţinută sub o uşoară suprapresiune. De la fundul vasului de colectare, o conducta duce etilenoxidul lichefiat colectat şi se întoarce înapoi în rezervor. Pentru a se evita întoarcerea etilenoxidului lichid în cisternă, aceasta se menţine sub o suprapresiune de azot de trei atmosfere faţă de întreg sistemul. Capacitatea rezervorului trebuie să fie cel puţin egală cu cea a cisternei.

Puritatea etilenoxidului se măsoară cel mai bine în timpul transvazării, prin determinarea conductibilităţii electrice cu ajutorul unor dispozitive ce se montează pe conducta de alimentare.

Dacă apare necesitatea transportării unei cantităţi de etilenoxid insuficiente pentru umplerea unei cisterne, şi care ar implica un număr prea mare de butelii obişnuite, se pot folosi recipienţi metalici cilindrici de forma unor butoaie cu inele de rigidizare, avînd capacitatea de 1 000 litri şi presiunea de probă de 10 at.

Un asemenea recipient transportă circa 600 kg etilenoxid lichid. Aceşti recipienţi sînt prevăzuţi cu două ventile cu filet invers, protejate în timpul transportului printr-un capac comun. De unul dintre ventile este prinsă o conductă curbată, care merge pînă la peretele recipientului şi pe care este imprimată litera L. De cel de-al doilea ventil este prinsă o altă conductă curbată, montată pe acelaşi diametru cu prima, în sens opus. Prin ventilul al doilea se evacuează etilenoxidul lichid atunci cînd recipientul aşezat orizontal este astfel plasat, încît ventilul pentru lichid să fie dedesubtul celui pentru gaz pe aceeaşi verticală.

La umplerea şi golirea acestor recipienţi trebuie luate aceleaşi măsuri de protecţie ca şi în cazul rezervoarelor. Cînd etilenoxidul este folosit ca reactant, nu se face niciodată legătura directă între rezervor şi vasul de reacţie, ci numai printr-un vas intermediar, pentru a se evita în orice situaţie pătrunderea reactanţilor în rezervor. Legătura dintre vasul de reacţie şi vasul intermediar se deschide numai cînd este închisă legătura dintre vasul intermediar şi rezervor.

În cazul manipulării unor cantităţi mici de etilenoxid în laborator, sticlăria folosită trebuie să fie perfect uscată, pentru a se evita formarea hidroxidului solid al etilenoxidului, care poate astupa tuburile de legătură dintre vase. În cazul în care, din neglijenţă, hidroxidul se formează, acesta nu trebuie în nici un caz îndepărtat prin încălzire, ci numai prin spălare cu metanol. O măsură suplimentară pentru evitarea formării acestui hidroxid o constituie menţinerea temperaturii tuburilor de sticlă deasupra temperaturii de 15°C.

În cazul unor consumuri foarte mici de etilenoxid, care nu justifică necesitatea unei butelii, etilenoxidul poate fi livrat în flacoane de sticlă rezistente la presiune, cantitatea maximă admisă în flacon fiind de 150 g.

Dispozitivele de închidere a acestor flacoane trebuie să aibă un sigiliu care să împiedice deschiderea lor în timpul transportului.

Flacoanele de sticlă conţinînd etilenoxid se pot ambala cîte maximum patru în cutii de lemn sau de carton, care se pun în lăzi de lemn.

SCURTE COMUNICARI

C. Russu, V. Pelloni și M. Sterescu: **Contribuții la studiul conservării soluțiilor injectabile de novocainã 8%**

Problema stabilității soluțiilor injectabile de novocainã a constituit obiectul a numeroase studii făcute în ultimii ani. Deși s-au indicat numeroase formule de preparare, problema nu poate fi considerată ca fiind definitiv rezolvată din punctul de vedere al toxicității.

Pornind de la ideia că toxicitatea se poate datora și produșilor de descompunere, autorii au întreprins un studiu analitic prin electroforeza de hîrtie și variația *p*H-ului.

S-au preparat următoarele formule:

1) Novocainã clorhidricã 0,16 g, apă bidistilată la 2 ml.

2) Novocainã clorhidricã 0,16 g, acid benzoic 0,003 g, apă bidistilată la 2 ml.

3) Novocainã clorhidricã 0,16 g, pirosulfit de potasiu 0,006 g, apă bidistilată la 2 ml.

4) Novocainã clorhidricã 0,16 g, acid benzoic 0,003 g, pirosulfit de potasiu 0,006 g, apă bidistilată la 2 ml.

5) Novocainã clorhidricã 0,16 g substanță cristalizată, înfiolată uscat (soluția se prepară extemporaneu, prin dizolvare la 2 ml în apă bidistilată).

Pentru fiecare dintre formulele menționate, s-au variat condițiile de înfiolare: aer, azot, bioxid de carbon, și condițiile de sterilizare: autoclavare (la 110°C timp de 20 min) și tindalizare (3 zile la 70°C, cîte 30 min zilnic, la interval de 24 ore). De asemenea s-au variat condițiile de păstrare: întuneric și lumina zilei, sau probele au fost supuse acțiunii radiațiilor ultraviolete (3 ore pe zi, timp de 15 zile, la o lampă cu bec de 300 W).

Probele au fost urmărite timp de 24 de luni, controlul efectuîndu-se trimestrial. Deoarece probele cu formulele indicate la punctele *1—3* și-au schimbat aspectul, îngălbenindu-se, în primele 90 de zile nu au mai fost urmărite. Toate aceste probe s-au îngălbenit, datorită probabil apariției *p*-aminobenzoatului de dietilaminoetanol, care în amestec cu cel puțin un produs al altor reacții imprimă soluțiilor culoarea galbenă.

Separarea și identificarea produșilor de hidroliză și descompunere s-au efectuat electroforetic, folosind benzi de hîrtie Whatmann nr. 1 de 3/45 cm și utilizînd un tampon cu *p*H = 5; s-a lucrat cu o tensiune de 8 V/cm și o intensitate de 0,3 mA; timpul de expunere a fost de cinci ore. Punerea în evidență s-a făcut printr-o reacție de diazotare și cuplare cu soluție de α-naftol 2% în NaOH 0,1 *n*, în prezență de nitrit de sodiu 5% în HCl 0,1 *n*.

Probele de la punctul *4* au prezentat după 24 de luni spotul caracteristic novocainei și pe acela al acidului *p*-aminobenzoic în cantități mai mici de 2%; *p*H-ul a variat în limitele admise (3,6—3,8), indiferent de modul de sterilizare, înfiolare și păstrare. Aspectul a rămas neschimbat, incolor. Nu s-au observat modificări decît la probele supuse radiațiilor ultraviolete, cînd migrația a devenit difuză spre ambii poli, iar acidul *p*-aminobenzoic a fost prezent în cantități mărite.

La probele de la punctul *5*, electroforetic nu s-a decelat decît novocaina, cum era de altfel de așteptat, căci cea de-a doua hidroliză, care duce la formarea de acid *p*-aminobenzoic, a avut loc la 12—14 ore de la prepararea soluției; în cazul nostru determinarea s-a executat în circa șase ore. S-a urmărit punerea în evidență a anilinei (produs de descompunere) găsită de unii cercetători, dar nu a fot decelată.

În tot timpul studiului, *p*H-ul a rămas neschimbat (5,5); de asemenea și aspectul. Nu s-au sesizat diferențieri față de modul de sterilizare, păstrare și înfiolare a probelor.

Deoarece pînă astăzi nu se cunosc cu certitudine cauzele accidentelor care au avut loc, indiferent de modul de preparare a soluțiilor injectabile de novocainã și de tehnica de administrare, socotim că folosirea substanței înfiolate uscat ar include posibilitatea unui accident datorit eventualelor transformări în timp a novocainei sub formă de soluție injectabilă.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

C. Russu și I. Cruceanu: **Contribuții la studiul identificării unor corticosteroizi în lumina Wood**

Ținînd seamă de importanța folosirii corticosteroizilor, în lucrarea de față s-a propus găsirea unor reacții de identificare rapidă și ușoară a următorilor produși din această categorie: cortison, hidrocortison, Δ^1-dehidrocortison (prednison, supercortil), Δ^1-dehidrohidrocortison (prednisolon, supercortisol) și 9α-fluoro-16α-metildeltacortison (decadron, superprednol).

Datorită structurii chimice foarte asemănătoare a compușilor studiați, încercările de a stabili reacții de diferențiere nu au dat rezultate satisfăcătoare, iar metodele citate în literatura de specialitate sînt destul de greoaie și lipsite de specificitate.

Analiza fluorescentă a fost utilizată de S. Bruno și E. Scialpi, care au studiat 17 steroizi în lumina ultravioletă filtrată, folosind ca reactiv acidul clorosulfonic, dar n-au studiat hidrocortisonul și 9α-fluoro-16α-metildeltacortisonul.

Fluorescența obținută se datorește fenomenelor de mezomerie corespunzătoare dublelor legături care există în compușii respectivi sau care se formează în urma deshidratării acestora.

Efectuînd cercetări cu reactivii: acid sulfuric, fosforic, percloric și tricloracetic, precum și cu alte substanțe cunoscute care ar putea provoca fluorescențe, ca: triclorura de stibiu, clorura de zinc, și folosind diverși solvenți, ca: cloroformul, alcoolul etilic, alcoolul izopropilic, acetona și amestecuri ale acestora, s-a constatat, în cazul substanțelor studiate în această lucrare, că rezultate satisfăcătoare nu oferă decît acidul sulfuric — ca reactiv — și cloroformul — ca solvent.

Făcînd cercetări în paralel cu acest reactiv și acidul clorosulfonic indicat de S. Bruno și E. Scialpi, s-a constatat că în primul caz se obține o fluorescență suficient de intensă, dar mai puțin diferențiată de la un produs la altul, iar în cel de-al doilea caz, deși diferențierea este mai accentuată, intensitatea fluorescenței este însă mult scăzută.

În urma a numeroase experimentări, autorii acestei lucrări au stabilit că acidul sulfuric fumans (65% — SO_3), folosit ca reactiv, și cloroformul, folosit ca solvent, asigură atît intensitatea fluorescenței, cît și o diferențiere corespunzătoare pentru produsele studiate.

Tehnica de lucru

a) La temperatura obișnuită, s-au luat în lucru 5 ml soluție cloroformică 1‰ de corticosteroizi și s-au adăugat la nișă cîte cinci picături de acid sulfuric fumans (65% — SO_3); fluorescența a fost observată la o lampă de ultraviolete tip Hanau. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

b) La cald se procedează la fel ca la temperatura obișnuită, dar probele se țin în baia de apă 5 min la 50°C. Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

În ambele cazuri, cloroformul cercetat ca probă-martor nu a prezentat nici o fluorescență.

Din rezultatele obținute reiese că analiza fluorescentă este indicată pentru diferențierea corticosteroizilor studiați de noi. Micile diferențe în structura chimică care afectează grupele funcționale din pozițiile 9, 11 și 16, precum și prezența sau absența dublei legături între pozițiile 1 și 2 ale nucleului steroidic provoacă diferențe apreciabile ale imaginilor fluorescente la tratarea cu același reactiv.

Natura solventului a avut un rol important în obținerea fluorescențelor caracteristice, cloroformul dovedindu-se a fi superior celorlalți solvenți încercați.

Tabela 1

Corticosteroidul	Fluorescența în lumina Wood
Cortison	albastră-violacee intens
Hidrocortison	galbenă-portocalie intens
Δ^1 — dehidrocortison	verde-gălbuie intens
Δ^1 — dehidrohidrocortison	maronie intens
9α-fluoro-1(α-metildeltacortison	galbenă-verzuie intens

Tabela 2

Corticosteroidul	Fluorescența în lumina Wood
Cortison	galbenă-citrin intens, cu nuanțe violete
Hidrocortison	roșie-cărămizie intens
Δ^1 — dehidrocortison	verde-maronie intens
Δ^1 — dehidrohidrocortison	maronie-ciocolatie intens
9α-fluoro-1(α-metildeltacortison	maronie dechis intens

Nuanțele de fluorescență se modifică după încălzirea probelor la 50°C, modificări deosebit de accentuate în cazul cortisonului și al hidrocortisonului. Acestea s-ar putea explica prin favorizarea la cald a fenomenelor de deshidratare, respectiv de formare a dublelor legături. Metoda elaborată este simplă, rapidă, specifică și nu necesită reactivi speciali.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

R. Vasiliev și M. Mangu: **Dozarea acidului lactobionic**

Acidul lactobionic sau acidul 4-(β,*D*-galactozido)-*D*-gluconic se obține prin oxidarea glucozei. Din punct de vedere analitic, datele din literatura de specialitate se referă la hidroliza acestei substanțe, precum și la unele proprietăți, ca: solubilitate în diferiți solvenți, punct de topire, putere rotatoare și viteză de anomerizare în diferiți solvenți.

Folosirea acidului lactobionic ca intermediar în sinteza unor antibiotice a pus problema dozării chimice a acestui produs, motiv care a determinat studierea lui de către autori pentru a stabili o metodă de dozare.

Principiul metodei. Metoda propusă se bazează pe transformarea acidului lactobionic — prin uscare la 105°C — în δ-lactonă, care se dozează apoi în mediu apos cu soluție de hidroxid de sodiu 0,10 *n* la indicator albastru de timol.

Reactivii necesari sînt:

— soluție 0,10 *n* de hidroxid de sodiu;

— soluție apoasă indicator albastru de timol 0,10%.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc la balanța analitică aproximativ 0,30 g acid lactobionic în prealabil uscat la 105°C pînă la pondere constantă și se dizolvă în 20—25 ml apă. Se adaugă 3—4 picături soluție indicator albastru de timol și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu 0,10 *n* pînă la virajul indicatorului, astfel încît culoarea albastră a soluției să se mențină 1 min.

1 ml soluție hidroxid de sodiu 0,10 *n* corespunde la 0,03403 g $C_{12}H_{20}O_{11}$ (δ-lactona acidului lactobionic).

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1.

Interpretarea și discutarea rezultatelor. Din datele din literatura de specialitate se cunoaște că acidul lactobionic este o substanță higroscopică. Prin deshidratare cu dioxan (distilare la 101°C) sau prin uscare la 100—105°C (etuvă) trece cu ușurință în δ-lactonă. Prin dizolvare în apă, δ-lactona trece în acid lactobionic.

La stabilirea condițiilor metodei s-a ținut seamă de această comportare a acidului lactobionic, motiv care a determinat pe autori să folosească la titrare produsul în prealabil uscat la 100—105°C, iar exprimarea rezultatelor s-a făcut în δ-lactonă.

Încercările făcute cu diferiți indicatori au arătat că albastrul de timol este cel mai indicat, atît din punctul de vedere al virajului cît și al rezultatelor obținute.

Verificarea metodei s-a făcut potențiometric, folosind în acest scop un potențiometru cu tuburi electronice (Orion) cu electrozi de platină și calomel, urmărind concomitent vizual virajul indicatorului.

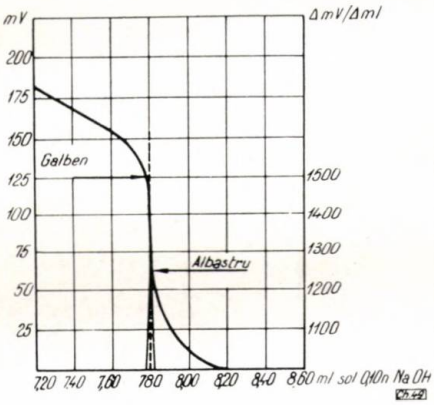


Fig. 1. Titrarea acidului lactobionic cu control potențiometric.

Tabela 1

Dozarea acidului lactobionic uscat la 100—105°C (δ-lactona)

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroare față de *M*
1	0,2927	99,78	−0,06
2	0,2891	99,76	−0,08
3	0,3150	100,30	+0,46
4	0,2740	99,90	+0,06
5	0,2934	99,80	−0,04
6	0,3353	99,70	−0,14
7	0,3319	99,60	−0,24
8	0,3421	99,86	+0,02
9	0,3184	99,80	−0,04
10	0,2942	99,90	+0,06

$M = 99{,}84$; $S_M = \pm 0{,}06$; $S = \pm 0{,}17$; $\alpha = 0{,}95$: $t_\alpha = 2{,}26$; $A = 99{,}84 \pm 0{,}13$.

Aprecierea metodei rezultă din coincidența dintre incrementul maxim de potențial și virajul indicatorului (fig. 1).

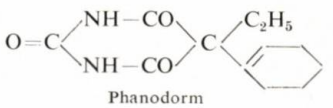
Valorile obținute potențiometric (99,8 ± 0,05%) sînt comparabile cu cele obținute vizual la indicator albastru de timol.

Metoda stabilită este exactă, simplă, rapidă și poate fi folosită în orice laborator de analiză.

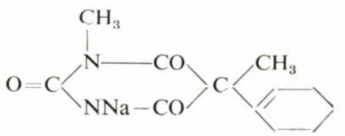
Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

H. Beral, B. Wermescher, L. Murea, M. Madgearu și E. Cuciureanu: **Studiul amperometric al reacției de adiție a bromului la dubla legătură exemplificat cu dozarea Phanodormului și Evipanului sodic**

S-a întreprins un studiu al unor factori care influențează adiția bromului la dubla legătură din compușii: acid-5-ciclohexenil-5-etil-barbituric (Phanodorm) și sarea de sodiu a acidului 1-metil-5-ciclohexenil-5-metil-barbituric (Evipan sodic) cu scopul stabilirii condițiilor de lucru pentru titrare amperometrică.



Phanodorm



Evipan sodic

Influența naturii și concentrației acidului. S-au făcut experimentări cu acid clorhidric, sulfuric și acetic. Acidul acetic nu permite efectuarea unor titrări directe. În mediu de acid clorhidric 1—4 *n* și acid sulfuric 2—4 *n* se poate stabili punctul de echivalență cu precizie, viteza de reacție fiind mărită în soluție de acid clorhidric față de acid sulfuric.

S-a experimentat titrarea în prezența următoarelor substanțe recomandate drept *catalizatori:* clorură mercurică[1] 0,002 — 0,05%, nitrat de potasiu (ion NO_3^-)[2] 0,01 — 5% și sulfat de cupru 0,01%, fără a se putea observa o ameliorare a determinării.

Influența temperaturii. Viteza de reacție crește cînd se ridică temperatura la 30—40°C, dar se obțin rezultate mărite, ceea ce concordă cu datele din literatura de specialitate[1] care atrag atenția că la temperaturi mai ridicate se produce concomitent cu adiția și o parțială substituție. La temperatură scăzută (10—15°C), viteza de reacție este mai mică. Rezultate bune se obțin la temperatura obișnuită (18—20°C).

Influența concentrației bromurii de potasiu. Spre deosebire de bromurarea prin substituție, unde mărirea concentrației bromurii de potasiu între 1 și 10% favorizează viteza de reacție (Rev. Chim. **12** nr. 12, 1961, p. 723—726), adiția bromului la dubla legătură este încetinită în prezența unor asemenea concentrații de bromură de potasiu, cînd s-ar forma Br_3^-, care se adiționează cu o viteză mai mică decît Br_2. Concentrația de 0,02% bromură de potasiu permite obținerea unei curbe de titrare bune.

1. Dubois, H. D., Skoog, D. A. În: Anal. Chem. **20**, 1948, p. 624—7.
2. Kaniaev, N. H. În: Jurnal Obșcei himii, 1956, p. 2 727.

Tabela 1

Rezultatele obținute la dozarea Phanodormului

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea absolută față de *M*
1	0,00946	0,00934	98,73	−0,25
2	0,01004	0,00991	98,70	−0,28
3	0,01042	0,01033	99,13	+0,15
4	0,01109	0,01093	98,56	−0,42
5	0,01046	0,01030	98,47	−0,51
6	0,01135	0,01127	99,29	+0,31
7	0,01096	0,01091	99,54	+0,56
8	0,00986	0,00980	99,39	+0,41

$M = 98{,}98\%$

Pentru a evita precipitarea bromderivaților, se recomandă a se lucra cu concentrații mici de substanță (15 mg Phanodorm la 100 ml soluție).

Tehnica de lucru. Aproximativ 0,10 g Phanodorm, exact cîntărit, se introduc într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 20 ml NaOH 0,1 *n*, se agită pînă la dizolvare și se completează pînă la semn cu apă. Se introduc 10 ml din această soluție într-un pahar de titrare, se adaugă 2 ml bromură de potasiu 1%, 20 ml acid clorhidric 25% și 60 ml apă, se aplică la electrozi o tensiune de 400 mV, se agită soluția cu un agitator electromagnetic și se titrează cu soluție de bromat de potasiu 0,01 *n*. În apropierea punctului de echivalență se adaugă cîte 0,1 ml soluție titrată la intervale de 30 s. Punctul de echivalență se stabilește prin grafic. 1 ml $KBrO_3$ 0,01 *n* corespunde la 0,001181 g Phanodorm.

Tabela 2

Rezultatele obținute la dozarea Evipanului sodic

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea absolută față de *M*
1	0,01027	0,01042	101,34	+ 0,19
2	0,01141	0,01153	101,09	− 0,06
3	0,01027	0,01038	101,05	− 0,10
4	0,01141	0,01149	100,75	− 0,40
5	0,01226	0,01237	101,78	+ 0,63
6	0,01351	0,01366	101,30	+ 0,15
7	0,01486	0,01497	100,74	− 0,41

$M = 101{,}15\%$

Factorii urmăriți în cazul Phanodormului influențează în mod asemănător și asupra Evipanului sodic; viteza de reacție este ceva mai mare, ceea ce se reflectă mai net în punctul de inflexiune. Tehnica de lucru este aceeași ca la Phanodorm, cu deosebirea că substanța se dizolvă în apă, fără adaos de hidroxid de sodiu. 1 ml $KBrO_3$ 0,01 *n* corespunde la 0,001291 g Evipan sodic.

Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 1 și 2.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

H. Beral, L. Murea, B. Wermescher, M. Madgearu și E. Cuciureanu: **Studiul condițiilor de titrare amperometrică a unor sulfonamide cu soluție de nitrit de sodiu**

Scopul lucrării de față este studierea factorilor mai importanți care influențează dozarea pe cale amperometrică a unor sulfonamide cu soluție de nitrit de sodiu, și anume: mediul în care are loc reacția, influența bromurii de potasiu folosită drept catalizator, tensiunea aplicată la electrozi, temperatura de lucru. S-au studiat următoarele sulfonamide: sulfatiazol, sulfametazină, sulfaguanidină și sulfacetamidă sodică.

Influența tensiunii aplicate. Lucrînd la tensiuni diferite, s-a constatat că pînă la 500 mV nu se produc fenomene de descompunere electrolitică în soluție. La tensiuni sub 100 mV sensibilitatea este mică. Rezultate optime se obțin la tensiuni de 300—400 mV.

Influența naturii și concentrației acidului. Se lucrează cu acid clorhidric, sulfuric și acetic. În soluție de acid clorhidric atît viteza de reacție cît și sensibilitatea determinării sînt mărite față de ceilalți doi acizi. La concentrații cuprinse între 0,5 și 4 *n* s-a constatat că viteza de reacție este atît de mare încît permite efectuarea titrărilor în condiții bune în acest interval de aciditate. Întrucît mărirea concentrației acidului determină o creștere foarte mare a deviațiilor microampermetrului, se recomandă a se lucra cu acid clorhidric sau sulfuric 2—3 *n*.

Influența bromurii de potasiu. În reacțiile de diazotare se folosește uneori drept catalizator bromura de potasiu. În soluție de acid clorhidric se observă că toate sulfonamidele studiate se pot titra și în absența bromurii de potasiu, obținînd curbe cu punct de inflexiune net. În soluție de acid sulfuric și acetic, viteza de diazotare este ceva mai mică, și, în aceste cazuri, se lucrează mai bine în prezența bromurii de potasiu. În același timp, viteza de reacție este influențată și de structura sulfonamidelor respective: sulfaguanidina se diazotează cu viteza cea mai mare, urmînd apoi sulfacetamida, sulfametazina și sulfatiazolul.

Influența temperaturii. S-au efectuat titrări la diferite temperaturi cuprinse între 5 și 45°C și s-a constatat că se obține un punct de inflexiune cu atît mai net cu cît se ridică temperatura și că nu este nevoie a se răci soluția la 5°C, așa cum prevăd unii autori.

Bazați pe acest studiu, s-a stabilit următoarea *tehnică de lucru:* aproximativ 1 mval substanță se dizolvă în 40 ml apă, se adaugă 30 ml acid clorhidric 25% sau acid sulfuric 30%, 10 ml bromură de potasiu 10%. La cei doi electrozi de platină se aplică o tensiune de 400 mV și se titrează sub continuă agitare cu soluție de $NaNO_2$ 0,05 *n*. În apropierea punctului de echivalență soluția titrată se adaugă în porțiuni de 0,1 ml, la intervale de 20 s. Curba de titrare arată un punct de inflexiune net.

1 ml soluție $NaNO_2$ 0,05 *n* corespunde la 0,012766 g sulfatiazol, 0,013917 g sulfametazină, 0,011613 g sulfaguanidină și 0,012712 g sulfacetamidă sodică. 1 ml soluție $NaNO_2$ 0,001 $n = 0{,}0002553$ g sulfatiazol.

Rezultatele medii a șase determinări pentru fiecare substanță sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea substanței	Cantitatea luată în lucru, mg	Valoarea medie, %	Eroare relativă, %
Sulfatiazol	200	99,81	± 0,2
Sulfametazin	150	99,82	± 0,15
Sulfaguanidină	90—120	99,94	± 0,2
Sulfacetamidă sodică	110—150	99,40	± 0,15
Sulfatiazol (micro)	1	99,69	± 1,7

Din tabelă rezultă că limitele de erori sînt cuprinse între ±0,2%, iar la microtitrarea sulfatiazolului cu soluție 0,001 *n* între ±1,7%.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Polimerizarea ionică în sisteme organice omogene prin iniţiere cu ajutorul descărcării electrolitice de ioni la anod a fost recent realizată.

Folosind ca solvent dimetilformamida şi ca electrolit azotatul de sodiu, monomeri ca metacrilatul de metil, acrilonitrilul şi stirenul au putut fi polimerizaţi cu randamente foarte bune. Cea mai mare parte din polimeri s-a format la catod. Din determinările efectuate a rezultat că iniţierea polimerizării a fost provocată de adiţia directă de electroni la dubla legătură a monomerului.

★

S-au obţinut noi polialdehide din β-etoxipropionaldehidă şi din dimerul acroleinei, folosind drept catalizator alchilaluminiul. În funcţie de condiţiile de reacţie s-au obţinut polimeri amorfi sau cristalini, ale căror structuri s-au dovedit a fi poliacetalice. Stabilitatea termică a noilor polialdehide substituite în condiţii normale este în general mai bună decît a poliacetaldehidei nesubstituite.

★

Ureea stabilizată cu formaldehidă, avînd un conţinut de 25% uree şi 60% formaldehidă, a început să fie utilizată în ultimii ani ca îngrăşămînt agricol datorită avantajului pe care îl prezintă, şi anume: de a elibera încet elementele nutritive. Datorită preţului relativ ridicat al azotului sub această formă, utilizarea acestui îngrăşămînt este limitată la grădini şi nu la culturi cerealiere, în care costul elementelor nutritive condiţionează în mare măsură utilizarea îngrăşămintelor respective.

★

Într-o uzină de superfosfat recent descrisă în literatura de specialitate, fabricarea acestuia constă din prepararea unei emulsii de fosfat şi acid sulfuric, care este trimisă pe o bandă transportoare de cauciuc, unde reacţia se continuă.

Fosfatul fin măcinat în prealabil este trimis, cu ajutorul unui transportor cu dispozitiv de cîntărire continuă, în acelaşi timp cu acidul sulfuric, trecut de asemenea printr-un contor, într-un malaxor-emulsionator. De aici masa de reacţie este deversată în mod continuu pe o bandă transportoare de cauciuc, care se deplasează cu viteză mică. Pe această bandă are loc perfectarea reacţiei dintre roca fosfatică şi acidul sulfuric. De aceea, întregul dispozitiv este complet închis într-o carcasă metalică în întregime cauciucată. Gazele de reacţie degajate în timpul transportului masei de reacţie pe banda transportoare sînt captate şi trimise cu ajutorul unor ventilatoare puternice în turnurile de spălare. Emulsia de superfosfat face priză în cursul transportului pe bandă, transformîndu-se într-o masă poroasă. Lungimea benzii transportoare în care are loc perfectarea reacţiei dintre acidul sulfuric şi roca fosfatică este de 25 m. La capătul benzii transportoare, superfosfatul este trecut într-un dezintegrator, care macină produsul şi-l deversează într-o altă bandă transportoare, confecţionată de asemenea din cauciuc, care duce superfosfatul într-un elevator ce alimentează buncărul de depozitare. Dezintegratorul este montat sub o hotă prevăzută cu o instalaţie de aspiraţie puternică, destinată să evacueze cea mai mare parte din vaporii de apă degajaţi.

Instalaţia descrisă are o capacitate de minimum 20 t/h superfosfat. Ea posedă un sistem de telecomandă, de avertizare şi de control, care permite reducerea manoperei la minimum.

Purificarea propilenei din fracţiunile bogate în C_3 provenite din piroliza hidrocarburilor la temperaturi înalte, avînd un conţinut de 40—60% propilenă, se face printr-un şir de operaţii determinate în final de condiţiile de puritate cerute propilenei în utilizările sale ulterioare.

Pentru eliminarea fracţiunilor de C_2 şi C_4, gazele conţinînd propan-propilenă sînt trecute prin două instalaţii de distilare fracţionată, avînd fiecare 30—40 de talere, cu un indice de reflux moderat. Din aceste instalaţii amestecul iese cu un conţinut de sub 2% fracţiuni C_2 şi C_4. Dacă este necesară o eliminare completă a hidrocarburilor acetilenice, aceasta se face prin hidrogenare, cu ajutorul unui catalizator de paladiu. Separarea propilenei de propan se face apoi prin simplă distilare fracţionată. Distilarea extractivă, de exemplu, cu ajutorul acetonei sau al nitrililor alifatici inferiori, pentru a reduce numărul talerelor, nu apare avantajoasă din punct de vedere economic decît în cazuri rare.

Pentru o compoziţie dată a amestecului iniţial, factorul principal în fracţionarea amestecului propan-propilenă este presiunea. Practic, astăzi se poate separa şi recupera propilena în proporţie de peste 99% dintr-un amestec de propan—propilenă în părţi egale.

Dacă se lucrează la această fracţionare sub o presiune de 21 at, coloana necesită 140 de talere, iar răcirea capului coloanei se poate face cu apă. La acest procedeu, datorită greutăţii coloanei, determinată de grosimea pereţilor ei, se utilizează în practică două coloane, una de 55 şi cealaltă de 65 de talere. O altă variantă a operaţiei de separare a propilenei de propan constă în distilarea la o presiune de 7 pînă la 14 at. Între aceste limite de presiune, instalaţia necesită o singură coloană cu 70—90 de talere, dar implică un circuit special de răcire pentru reflux. Cheltuielile de investiţii sînt mai reduse în cazul separării celor două fracţiuni la presiunea de 21 at. Cheltuielile de exploatare, inclusiv amortismentele, sînt însă aproape identice la ambele procedee, aşa încît, pe ansamblu, procedeul funcţionînd la 21 at apare mai avantajos. Prin acest ultim procedeu se separă o propilenă de 99,7%, necesară unei instalaţii de polipropilenă. Înainte de a fi supuse acestei separări finale, în instalaţia menţionată, gazele brute sînt spălate de două ori cu o soluţie alcalină, pentru a elimina bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat şi oxisulfura de carbon. Apoi sînt supuse unei operaţii de dezetanizare şi, în final, trecute prin site moleculare, pentru eliminarea umidităţii.

★

După cîţiva ani de cercetări s-a trecut la fabricarea la nivel industrial a unui nou pigment rezistent la coroziune, şi anume silico-cromatul de plumb, care foloseşte ca materie primă pentru siliciu bioxidul de siliciu fin pulverizat. Pigmentul folosit timp de secole pentru protejarea metalelor împotriva coroziunii, miniul, prezintă o serie de dezavantaje, ca: slabă stabilitate a culorii, densitate mare şi preţ de cost relativ ridicat. În vederea înlocuirii lui s-a preparat mai întîi un pigment pe bază de cromat bazic de plumb, format din 95 părţi miniu de plumb şi cinci părţi acid cromic. Cromatul bazic de plumb nu a rezolvat însă decît parţial problema înlocuirii miniului de plumb, în sensul că, cu toate că stabilitatea culorii s-a îmbunătăţit, densitatea noului pigment a rămas totuşi mare. Pentru a elimina şi acest ultim dezavantaj, s-a trecut la fabricarea silicatului bazic de plumb. De la acesta s-a trecut la fabricarea silico-cromatului de plumb, care este alcătuit din particule fine de bioxid de siliciu, acoperit superficial cu un strat subţire de cromat monobazic de plumb. În acest fel s-a realizat un

pigment cu proprietăţi anticorosive echivalente cu cele ale miniului, dar cu densitate şi cu preţ de cost mult mai reduse. Prepararea noului pigment constă în introducerea unei soluţii de acid cromic peste o pastă apoasă de litargă, peste care se adaugă apoi bioxid de siliciu fin măcinat şi o mică cantitate de acetat bazic de plumb. Apoi se separă apa, şi produsul este uscat într-un cuptor rotativ, în care litarga reacţionează cu cromatul bazic de plumb pentru a forma cromatul tetrabazic de plumb. Prin ridicarea temperaturii în cuptor, cromatul tetrabazic de plumb reacţionează cu silicea cu formare de cromat monobazic şi silicat de plumb tribazic, care se leagă fizic formînd pigmentul dorit.

În afară de pigmentul menţionat, au mai fost introduşi în fabricaţia curentă încă doi pigmenţi analogi, şi anume: oxidul de stibiu silicatat şi silico-titanatul de plumb. Acesta din urmă este folosit la fabricarea vopselelor pentru exterior, întrucît s-a constatat că îmbunătăţeşte calităţile de conservare a culorii.

★

Un nou insecticid, pe bază de polibutilenă, a fost experimentat pe larg în ultimii trei ani cu rezultate pozitive, care au determinat extinderea utilizării lui pe suprafeţe din ce în ce mai mari. Spre deosebire de toate tipurile de insecticide folosite pînă acum, care distrug insectele datorită acţiunii lor toxice, noul insecticid, pe bază de polibutilenă, nu are o acţiune toxică asupra insectelor. Acţiunea acestuia este în întregime fizică, în sensul că insecta se imobilizează într-o globulă de fluid vîscos, din care nu mai poate ieşi. Proprietăţile adezive ale acestui polimer se păstrează timp de 11 zile. Cele mai bune rezultate experimentale s-au obţinut la combaterea insectelor care atacă pomii fructiferi.

Polibutilena folosită ca insecticid este alcătuită în principal dintr-un amestec de polimeri ai butilenei, conţinînd între 85 şi 95% monoolefine, restul fiind alcătuit din izoparafine. Insecticidul se prezintă sub forma unui lichid vîscos, lipicios, nevolatil chiar la temperaturi mai ridicate şi care nu se usucă în timp. Este insolubil în apă şi în solvenţii oxigenaţi, ca alcoolul etilic, dar este miscibil cu hidrocarburile uzuale şi cu derivaţii cloruraţi ai acestora. Pentru utilizare se prepară emulsii apoase, care se pulverizează pe frunzele pomilor, unde se formează un strat lipicios ce nu se usucă în timp.

★

Recent au fost publicate detalii suplimentare în legătură cu noul procedeu fotochimic de fabricare a caprolactamei, care va fi aplicat într-o instalaţie cu o capacitate de inducţie de 30 t/zi. Cercetările legate de elaborarea şi punerea la punct a acestui procedeu au durat zece ani.

Se pleacă de la ciclohexan, care reacţionează cu clorura de nitrozil sub influenţa luminii cu formare de ciclohexanonoximă, care este izomerizată la caprolactamă. Consumul specific de ciclohexan pe kilogram de caprolactamă este de 0,8 kg, iar consumul de amoniac pentru prepararea clorurii de nitrozil şi cantitatea de sulfat de amoniu rezultată ca subprodus prin acest procedeu sînt reduse la jumătate faţă de cantităţile ce se consumă, respectiv rezultă în cazul în care se pleacă de la fenol. Energia luminoasă necesară reacţiei este furnizată de o lampă cu vapori de mercur. Datorită avantajelor economice importante pe care acest nou procedeu le prezintă, i se prevede o largă extindere în următorii doi-trei ani.

★

Datorită avantajelor ce le prezintă, producţia de acid superfosforic a crescut simţitor în ultimul an. În afara reducerii cheltuielilor de transport, acidul superfosforic mai prezintă şi avantajul că este mult mai puţin corosiv pentru metale decît acidul fosforic obişnuit. Acidul superfosforic a început să fie utilizat nu numai în industria îngrăşămintelor minerale, ci şi la prepararea nitrilului acrilic şi la decaparea aluminiului. Acidul superfosforic, denumit de unele firme şi fosfoleum, conţine 50% acid ortofosforic, 38% acid pirofosforic şi 3,5% acid tripolifosforic. Densitatea acidului superfosforic este de 1,9, iar punctul de fierbere între 300 şi 315°C. Conţinutul în P_2O_5 este între 72 şi 76%.

Odată cu creşterea consumului de *o*-xilen şi de *p*-xilen, problema valorificării *m*-xilenului rezultat ca subprodus a devenit din ce în ce mai acută. Această situaţie a determinat necesitatea efectuării unor cercetări care au fost duse pe linia izomerizării *m*-xilenului în produşi orto şi para. Pe baza rezultatelor obţinute s-a pus la punct, la nivel industrial, un nou procedeu pentru valorificarea *m*-xilenului prin izomerizare, care foloseşte un catalizator de reformare pe bază de platină.

★

Pentru fabricarea derivaţilor fluoruraţi, şi în special a hidrocarburilor fluorurate, s-a elaborat recent un nou procedeu electrotermic, care evită atacul fluorurilor cu acid sulfuric şi obţinerea acidului fluorhidric ca produs intermediar.

Noul procedeu constă în punerea în reacţie într-un cuptor electric a unui amestec de fluorină, bioxid de siliciu şi cărbune. Din cuptorul electric rezultă o fază solidă, alcătuită în principal din carbură de calciu şi care poate fi folosită la obţinerea unei acetilene foarte pure, şi o fază gazoasă care conţine fluoruri de carbon şi de siliciu.

★

Tetrametilensulfona a început să fie produsă pe scară industrială sub denumirea de sulfolan, datorită atît calităţilor sale de solvent cît şi stabilităţii mari, chimice şi termice. Sulfolanul este miscibil cu apa şi este un foarte bun solvent pentru o mare varietate de compuşi organici. Avînd un punct de topire puţin superior temperaturii ordinare, sulfolanul este stabil pînă la 200°C. Datorită acestei proprietăţi, el este folosit ca mediu de reacţie şi ca solvent în distilarea extractivă.

★

Pentru decolorarea sucurilor de fructe, a băuturilor alcoolice şi a altor produse alimentare lichide, s-a elaborat un nou procedeu continuu, care constă în trecerea acestor fluide prin coloane schimbătoare de ioni.

★

Problema fabricării economice a acetilenei este foarte actuală. Astfel, deşi în unele ţări s-au înregistrat numeroase brevete noi în legătură cu fabricarea acetilenei prin arc electric, se fac investiţii noi pentru instalaţii de acetilenă prin încălzire prin inducţie. Un brevet recent descrie folosirea unui arc rotativ pentru piroliza metanului la 1 600°C, cu răcirea gazelor rezultate în două etape: întîi pînă la circa 1 100°C, prin adiţia unei hidrocarburi gazoase, ca de exemplu propanul, şi apoi la 300°C, prin răcire rapidă. Acest procedeu duce la un consum de energie de 13,5 kWh/kg acetilenă, ceea ce apare dezavantajos faţă de consumul de 10 kWh/kg, cît este prin carbid. Procedeele de obţinere a acetilenei prin încălzire prin inducţie duc la consumuri mult mai reduse de energie electrică, de ordinul a 6,5 kWh/kg.

★

Pentru fabricarea amidondialdehidei, oxidarea amidonului are loc cu ajutorul acidului periodic, care este redus în timpul reacţiei la acid iodic. Soluţia de acid iodic este apoi regenerată într-o instalaţie de electroliză, în care aceasta constituie anolitul. Drept catolit se foloseşte o soluţie alcalină. Anodul este confecţionat dintr-o placă de argint conţinînd 1% plumb, iar catodul dintr-o placă de oţel.

★

Benzenul poate fi polimerizat la *p*-polifenil, în condiţii foarte blînde, în mediu acid, folosind un catalizator şi un agent oxidant drept cocatalizator. Noul polimer obţinut are proprietăţi foarte interesante. Este insolubil în solvenţi şi are o stabilitate termică remarcabilă. Pentru a obţine un polimer solid, benzenul polimerizează în prezenţă de clorură de aluminiu, apă şi clorură cuprică. În absenţa oricăruia dintre componenţi, polimerizarea nu are loc. Polimerul obţinut este rezistent pînă la temperaturi de 525°C şi se descompune în produse volatile la temperaturi variind între 750 şi 800°C.

Informații economice

ȘTIRI DIN U.R.S.S.

Institutul de stat pentru studiul rafinăriilor de petrol din Moscova a proiectat o nouă rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 6 milioane tone țiței pe an, complet automatizată. Toate informațiile cu privire la modul de funcționare a instalațiilor sînt centralizate la un post electronic de control central. Din diferite puncte ale rafinăriei, la intervale regulate, fixate după un program dinainte stabilit, se prelevă în mod automat probe care sînt supuse analizelor, în analizoare de asemenea automate. Se apreciază că întreaga rafinărie va putea fi supravegheată de cinci oameni pe schimb.

★

U.R.S.S. deține peste jumătate din rezervele mondiale de huilă, 60% din rezervele mondiale de turbă și 10% din rezervele mondiale de gaz metan. Producția de cărbuni a Uniunii Sovietice a crescut de la 391 mil. t la 517 mil. t în anul 1962. În ceea ce privește extracția de țiței, aceasta a crescut de la 70 mil. t în anul 1955 la 186 mil. t, în anul 1962. Pentru gazele naturale producția a crescut de la 9 miliarde m³, în anul 1955, la 75 miliarde m³, în anul 1962. Prin creșterea extracției de gaze și țiței, balanța combustibilului s-a schimbat. Astfel, în timp ce în anul 1955 huila ocupa 64,8%, petrolul 21,1% și gazele naturale 2,4% din producția totală de combustibil, în anul 1962, huila a ocupat 48,9%, petrolul 34,7%, iar gazele naturale 10,9% în balanța totală de combustibil.

Dezvoltarea industriei de combustibil se face pe baza progresului tehnic. În exploatarea petrolului și a gazelor, forezele electrice sînt din ce în ce mai mult utilizate. Aplicarea metodelor de inundație artificială a permis creșterea considerabilă a extracției petrolului.

În industria carboniferă se dă o importanță deosebită exploatărilor la zi, mecanizărilor și automatizărilor, precum și abatajului hidraulic în mine.

★

Planul producției industriale pe primele nouă luni ale anului 1962 a fost îndeplinit și depășit în majoritatea sectoarelor de producție. În comparație cu perioada corespunzătoare a anului 1961, în primele nouă luni ale anului 1962, volumul producției industriale a crescut cu 9,5%.

Creșterea producției globale în principalele ramuri ale industriei în primele nouă luni ale anului 1962, în comparație cu aceeași perioadă a anului 1961, este următoarea:

— siderurgia și metalurgia neferoasă, 109%;
— industria combustibililor și industria energetică, 105%;
— industria chimică, 117%;
— industria materialelor de construcție, 109%;
— industria forestieră, a hîrtiei și a lemnului, 106%;
— industria ușoară și producția articolelor de uz casnic și culturale, 104%;
— industria alimentară, 109%.

Pentru principalele produse industriale, producția realizată în primele nouă luni ale anului 1962 este următoarea:

Fontă, mil. t	40,9;
Oțel, mil. t	56,5;
Laminate, mil. t	43,8;
Petrol, mil. t	137 ;
Gaze, miliarde m³	53,5;
Huilă, mil. t	387 ;
Energie electrică, miliarde kWh	237 ;
Îngrășăminte minerale, mil. t	12,5;
Acid sulfuric, mil. t	4,5;
Fibre artificiale și sintetice, mii t	202 ;
Anvelope auto, mil. buc.	15,4;
Utilaj chimic, mil. Rb	193 ;
Hîrtie, mil. t	2,1;
Ciment, mil. t	42 ;
Geamuri, mil. m²	121 .

În comparație cu perioada corespunzătoare a anului 1961, în primele nouă luni ale anului 1962 s-au produs în plus 3,3 mil. t fontă; 4 mil. t oțel, 3,1 mil. t laminate; 96 mil. m conducte de oțel, 7,3 mil. t minereuri de fier, 14,9 mil. t petrol, 10,7 miliarde m³ gaze naturale, 27 miliarde kWh energie electrică, 1,3 mil. t îngrășăminte minerale, 4,8 mil. t ciment etc. În afara sporurilor de producție, în această perioadă, într-o serie de întreprinderi au fost puse în funcțiune utilaje și instalații noi, s-au extins mecanizările și automatizările și s-au introdus tehnologii moderne. Ca urmare a acestor măsuri, planul de creștere a productivității muncii și de reducere a prețului de cost al produselor industriale a fost realizat pe primele nouă luni ale anului 1962. În comparație cu aceeași perioadă a anului 1961, productivitatea muncii a crescut cu 6%, iar beneficiile întreprinderilor industriale au crescut, după date preliminare, cu 18%.

ȘTIRI DIN R. P. BULGARIA

La Costeneț a început anul trecut construirea unei fabrici de coloranți organici de sinteză, care va acoperi necesarul de coloranți al industriei textile și de pielărie.

★

Forajele efectuate în cursul anului trecut în regiunea Pleven din nordul țării au detectat un mare zăcămînt petrolier la adîncimea de 3 400 m. Țițeiul extras nu conține sulf, are un conținut în benzine de circa 33% și iese la suprafață prin presiune proprie. Acest nou zăcămînt de petrol, prin cantitatea și calitatea țițeiului extras, pare a fi cel mai important zăcămînt petrolier din R. P. Bulgaria.

★

Volumul exportului produselor industriei chimice bulgare a crescut în perioada 1955—1961 cu 150%. Țări ca Turcia, Chile, Iran, Irak, Iordania, India, Indonezia și Birmania, precum și Argentina și Uruguayul achiziționează din R. P. Bulgaria cantități mereu crescînde de produse sodice, oxid de zinc, produse farmaceutice, alauni, coloranți, lacuri și vopsele și carbid.

ȘTIRI DIN R.D.G.

Rafinăria de petrol de la Schwedt va intra în funcțiune în acest an, folosind ca materie primă țițeiul din U.R.S.S., transportat prin «conducta prieteniei». Capacitatea de depozitare a rezervoarelor acestei rafinării este de 45 000 t. Pentru dezvoltarea industriei petrochimice, în afara acestei rafinării, se va pune în funcțiune o altă mare unitate la Leuna. Uzina Leuna II, care va intra în producție în anul 1965, va produce zeci de mii de tone de etilenă, fenol sintetic și caprolactamă. Uzina Leuna II va fi dotată cu instalații automate și semiautomate, care vor permite o importantă reducere a manoperii. Această uzină va fi deservită în total de 1 600 de muncitori, din care jumătate femei, număr ce reprezintă atingerea unui înalt indice de productivitate a muncii, ținînd seama de faptul că uzina Leuna II va avea o producție de circa 50% din producția uzinei Leuna I, care are 30 000 de muncitori.

Uzina chimică de la Coswig, din regiunea Halle, care va fi terminată în acest an, va fi una dintre uzinele cele mai mari de acid sulfuric din lume și va avea o capacitate de producție de 220 000 t.

ȘTIRI DIN R. P. UNGARĂ

După un mare număr de experiențe efectuate cu peste 80 de derivați, colaboratorii Institutului de cercetări chimice de la Veszprem au constatat că anumiți derivați ai fenarsazinei posedă puternice proprietăți anticriptogamice. Încercările făcute în laborator și în seră cu concursul biologilor și al agronomilor au dovedit că aceste produse utilizate în concentrații foarte mici distrug repede ciupercile și sporii ce provoacă boli la plante.

★

Geologii unguri au descoperit în partea de nord a Ungariei importante zăcăminte de huilă, ale căror rezerve sînt evaluate la aproximativ 200 mil. t. În regiunea din jurul Dunării, s-au descoperit, de asemenea, importante zăcăminte de cărbune brun, ale căror rezerve sînt evaluate la circa 100 mil. t. Aceste zăcăminte constituie o importantă bază pentru dezvoltarea industriilor energetică, metalurgică și chimică din R. P. Ungară.

Industria de medicamente din R. P. Ungară exportă în ultimii ani nu numai cantităţi apreciabile de medicamente, ci şi instalaţii complete pentru prepararea acestora. Astfel, încă din anul 1959 specialiştii unguri au pus în funcţiune în R. P. Bulgaria o unitate pentru producţia fenacetinei şi alta pentru producţia novocainei, livrînd utilajul şi procesul tehnologic. În aceste două instalaţii, nu numai că s-au atins consumurile specifice prescrise iniţial, ci s-au şi redus.

Anul trecut s-a început livrarea unor instalaţii pentru prima fabrică de condiţionare a medicamentelor din Ghana, fabrică ce va fi livrată în întregime şi pusă în funcţiune de către specialiştii unguri. Capacitatea de producţie a acestei fabrici este de un milion de fiole şi de o sută milioane comprimate anual. Specializarea personalului care va lucra la această fabrică se va face tot în R.P.U.

★

Anul trecut au fost deschise două noi exploatări pentru extracţia bentonitei şi a fost pusă în funcţiune o instalaţie de măcinat cu o capacitate de producţie de 35 000 t/an.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

În anul 1961, producţia globală a industriei chimice poloneze a depăşit cu 2% prevederile de plan. În comparaţie cu anul 1961, în anul 1962 s-a prevăzut o creştere a producţiei cu 14%. Pentru dezvoltarea industriei chimice, volumul investiţiilor acordate în anul 1962 a atins 2 600 mil. zloţi, faţă de 1 600 mil. zloţi, cît s-a acordat în anul 1961. Din investiţiile acordate în anul 1962, circa 700 mil. zloţi au fost utilizate pentru dezvoltarea producţiei de amoniac şi de acetilenă la Combinatul de la Tarnow. Tot în cursul anului trecut s-a modernizat Uzina de azot de la Horzov, s-a pus în funcţiune o nouă instalaţie de amoniac la Oswiecin, s-a continuat construcţia Fabricii de electrozi de la Biegovice şi s-au început lucrările de construcţie pentru trei noi uzine chimice.

Cifrele de producţie pentru principalele produse chimice în anul 1962 sînt următoarele:

— amoniac sintetic, t	410 000
— sulf, t	210 000
— acid sulfuric, t	879 000
— carbonat de sodiu, t	545 000
— hidroxid de sodiu, t	194 000
— carbid, t	375 000
— îngrăşăminte azotoase, t	301 300
— îngrăşăminte fosfatice, t	295 000
— cianamidă, t	525 000
— fenol, t	27 000
— cauciuc sintetic, t	32 200
— coloranţi organici de sinteză, t	11 300
— fibre sintetice, t	84 800
— materiale plastice, t	76 500
— celuloză, t	318 000

ŞTIRI DIN R. P. F. IUGOSLAVIA

În cadrul Uzinei de medicamente de la Agram s-au pus în funcţiune, în cursul anului trecut, două instalaţii: una pentru fabricarea teramicinei, care se produce printr-un procedeu original brevetat, şi alta pentru fabricarea vitaminei C. Ambele instalaţii dispun de o capacitate de producţie care acoperă necesarul intern şi creează şi disponibilităţi de export.

★

În cursul anului 1962, producţia de carbid a crescut cu circa 35% faţă de anul 1961, datorită atît modernizării celor patru instalaţii existente, cît şi punerii în funcţiune a unei noi uzine în apropiere de Skopye. În anul 1961 producţia de carbid a R. P. F. Iugoslavia a atins 81 474 t, dintre care 27 000 t au fost exportate. Pentru anul 1965 se prevede o producţie de carbid de 120 000 t.

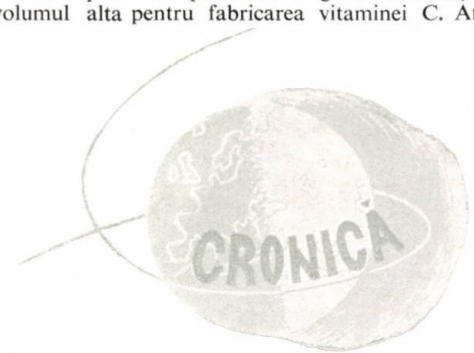
★

În afara zăcămintelor de barită din Bosnia, Herţegovina, Croaţia şi Slovenia, a fost descoperit recent un nou zăcămînt în Serbia.

Producţia anuală de barită atinge circa 120 000 t/an bulgări şi circa 25 000 t barită măcinată. O mare parte din barita extrasă este destinată exportului. În anul 1961, R. P. F. Iugoslavia a exportat 71 621 t barită bulgări şi 11 420 t barită măcinată.

★

În anul 1961, producţia industriei chimice a R. P. F. Iugoslavia a marcat o creştere de 10% în comparaţie cu anul 1960. Produsele pentru care ritmul de creştere a fost cel mai mare sînt: acidul sulfuric, îngrăşămintele chimice şi antibioticele. Creşteri importante de producţie s-au realizat şi la policlorura de vinil şi la industria de lacuri şi vopsele.



Dezvoltarea cercetărilor în domeniul chimizării agriculturii U.R.S.S.

În cadrul institutelor de cercetări ale Academiei de ştiinţe a U.R.S.S. şi al institutelor departamentale se desfăşoară o intensă activitate de cercetare în scopul elaborării de noi produse chimice utile sectorului agrozootehnic, pentru crearea unei agriculturi înaintate, cu o producţie cantitativ şi calitativ superioară, indicată de Programul P.C.U.S. şi de Plenara C.C. al P.C.U.S. din martie 1962, care a stabilit măsurile concrete de dezvoltare a agriculturii sovietice în perioada de construire a bazei tehnice-materiale a comunismului.

O serie de realizări existente în acest domeniu au contribuit la intensificarea producţiei agricole şi animaliere. Se citează realizarea insecticidului sistemic şi de contact M-81 la Institutul de combinaţii elementoorganice, utilizat cu succes la combaterea dăunătorilor din culturile de bumbac, precum şi a preparatului tetraclorpropan pentru combaterea filoxerei la viţa de vie.

La Institutul de chimie organică « N. D. Zelinski » s-a stabilit tehnologia de obţinere a intermediarilor pentru fabricarea insecticidului aldrin.

La Institutul de chimie « A. E. Arbuzov » din Kazan s-a elaborat o serie de interesante preparate organofosforice (octametil, ditio) pentru combaterea insectelor dăunătoare din culturile de bumbac, duzi şi citrice.

Un stimulator de creştere eficace pentru sectorul avicol — estronul — a fost pus la punct la Institutul pentru chimia combinaţiilor naturale.

Institutul de geochimie şi chimie analitică « V. I. Vernodski » a efectuat raionarea teritoriului Uniunii Sovietice, stabilind excesul sau deficitul diferitelor elemente chimice în sol şi influenţa lor asupra florei şi faunei regiunilor bio-geochimice. Institutul de chimie generală şi anorganică « N. S. Kurnakov » a pus la punct un nou tip de îngrăşămînt natural fără clor, pe bază de K-Mg-B, utilizat cu succes în culturile de cartofi, grîu, porumb, in, citrice şi altele.

Institutul de chimie al Academiei de ştiinţe a R. S. S. Cazahe, în colaborare cu NIUIF, a creat o nouă metodă de prelucrare a fosforitelor locale, care permite utilizarea lor ca îngrăşămînt şi agenţi de nutriţie.

În prezent, cercetările se orientează spre găsirea de noi tipuri eficace de îngrăşăminte, mărirea gradului lor de utilizare şi lărgirea studiilor agrochimice. Se pune un accent deosebit pe elaborarea de noi agenţi chimici pentru protecţia plantelor, regulatori de creştere, găsirea de forme de aplicare adecvate, intensificarea şi automatizarea producţiei acestor preparate.

Astfel, se vor dezvolta cercetările pentru sinteza ierbicidelor din seria alifatică şi aliciclică, a compuşilor organoborici şi organosilicici, a gibberelinelor şi analogilor lor (Institutul de chimie organică al Academiei de ştiinţe a U.R.S.S.), găsirea de noi insecticide organofosforice, organofluorice şi organometalice cu toxicitate

redusă pentru om și animale cu sînge cald și studiul mecanismului lor de acțiune (Institutul de combinații elementoorganice), studiul sintezei, structurii și mecanismului de acțiune a regulatorilor de creștere, antibioticelor și hormonilor utilizați în zootehnie (Institutul de chimia combinațiilor naturale), studiul problemelor de emulsionare, umectare, stabilitatea suspensiilor și emulsiilor etc. (Institutul de chimie fizică), elaborarea tehnologiei intermediarilor pentru insectofungicide din materii prime petrochimice (Institutul de sinteză petrochimică), elaborarea metodei de extracție cu apă a acidului fosforic din fosforite la presiuni și temperaturi ridicate (Institutul de chimie anorganică al Secției siberiene a Academiei de științe a U.R.S.S.), elaborarea unei noi metode de sinteză a ierbicidului simazin (Institutul de sinteză organică al Academiei de științe a R. S. S. Lituaniene) etc. Din cele menționate, care nu epuizează nici pe departe temele de cercetare abordate în acest domeniu, reies clar varietatea de preocupări și numărul mare de instituții de cercetare care contribuie la rezolvarea problemei chimizării agriculturii.

Pentru realizarea sarcinilor propuse s-a elaborat un plan coordonator de dezvoltare a principalelor cercetări științifice pe această linie, s-au fixat institute coordonatoare ale grupelor mari de teme de cercetare cu specific înrudit și se prevede o colaborare strînsă între specialiștii chimiști, biologi, fizicieni și agronomi din cadrul institutelor Academiei de științe și Comitetul de Stat pentru Chimie de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S.

★

Un grup de cinci savanți sovietici au brevetat o metodă de a produce lubrifianți folosibili la temperaturi de 80—150°C. Pentru a mări stabilitatea lor la aceste temperaturi, lubrifianții sînt tratați cu esteri de acizi grași sintetici conținînd 15—20 atomi de carbon.

Problemele fabricării monomerilor

În cursul anului trecut s-au desfășurat la Baku lucrările celei de-a XII-a Conferințe ordinare asupra compușilor macromoleculari, consacrată elaborării noilor metode de obținere a monomerilor. Conferința a fost organizată de Secția de științe chimice a Academiei de Științe a U.R.S.S. în colaborare cu Academia de Științe a R. S. S. Azerbaidjene, Comitetul de Stat pentru Chimie și Consiliul economiei naționale a R. S. S. Azerbaidjene. La conferință au participat 646 delegați din 110 organizații industriale și științifice.

În cadrul referatelor prezentate în ședința plenară (D. F. Kutepov — « *Situația producției monomerilor și căile dezvoltării sale pe viitor* », R. I. Ismailov — « *Perspectivele dezvoltării industriei petrochimice în R. S. S. Azerbaidjeană* », M. A. Dolin — « *Olefinele ca monomeri pentru polimerizare* » și M. F. Naghiev — « *Problemele actuale ale tehnologiei sintezei petrochimice* ») s-a subliniat utilizarea lărgită a hidrocarburilor olefinice (etilenă, propilenă, butilenă etc.) ca monomeri și intermediari la obținerea monomerilor complecși și a altor compuși chimici. În prezent se pune un accent deosebit pe realizarea monomerilor de înaltă puritate și a monomerilor vinilici, necesari obținerii polimerilor termostabili.

În referatul lui V. A. Karghin, « *Lărgirea cercului de monomeri în legătură cu progresele în domeniul polimerizării* », s-a arătat necesitatea obținerii de substanțe polimerizabile și de monomeri care să permită sinteza unor polimeri cu proprietăți diferite.

Lucrările conferinței s-au desfășurat pe patru secții de specialitate (secția de hidrocarburi olefinice, secția de combinații elementoorganice, secția de materii prime pentru policondensare și secția de compuși vinilici).

O serie de referate prezentate la prima secție au fost consacrate măririi randamentului de olefine prin dezvoltarea procesului de piroliză a țițeiului, precum și prin iradierea materiei prime petroliere cu radiații ionizante la 300—500°C.

În secția de combinații elementoorganice s-au prezentat mai multe comunicări interesante privind obținerea monomerilor cu fosfor și a compușilor monomeri organosilicici cu grupe funcționale.

În secția de materii prime pentru policondensare s-au comunicat rezultatele cercetărilor privind obținerea monomerilor pentru sinteza poliamidelor, a poliesterilor și a altor polimeri prin oxidare, clorurare, dimerizare etc.

Secția de compuși vinilici a analizat stadiul cercetărilor privind obținerea divinilului, a clorurii de vinil, a acidului nitrilacrilic, a acetatului de vinil etc.

Cuvîntul de închidere a fost rostit de acad. N. N. Semenov.

În rezoluția conferinței s-a arătat necesitatea elaborării unor soluții originale pentru obținerea materialelor monomere, a intensificării verificării proceselor tehnologice în instalații-pilot și a obținerii și caracterizării multilaterale a substanțelor polimere realizate pe baza noilor monomeri.

În U.R.S.S. peste 140 de uzine chimice vor fi construite pînă în anul 1965, iar 130 vor fi modernizate. 10 milioane de ruble vor fi cheltuite în cadrul planului septenal în acest scop.

În anul 1970, producția chimică sovietică va fi de 17 ori mai mare decît cea din prezent, iar cea a materialelor plastice de 60 de ori. Producția îngrășămintelor minerale, care crește de 9—10 ori, va atinge 122—135 milioane tone.

Procedeu de izolare a sării de sodiu cristaline a acidului 6-aminopenicilanic:

Brevet U.R.S.S. nr. 143963/1962.

Procedeele cunoscute nu permit izolarea în stare cristalină a acidului 6-aminopenicilanic din lichidele culturilor în profunzime.

Conform invenției, acest neajuns este înlăturat prin extragerea la *p*H = 1,8 a acidului 6-aminopenicilanic, într-un solvent organic, cu ajutorul unei substanțe de transfer. Extractul se alcalinizează și se reextrage acidul 6-aminopenicilanic cu apă. Din acest extract, acidul 6-aminopenicilanic se obține prin îndepărtarea apei și recristalizarea lui din alcool etilic.

Procedeul se bazează pe proprietatea acidului 6-aminopenicilanic de a forma săruri cu compuși organici ce posedă un caracter net acid, ca de exemplu acizii sulfonici din seria aromatică sau alifatică. Acești compuși au rolul de substanțe de transfer al acidului 6-aminopenicilanic din mediul apos în solventul organic. Drept solvenți organici, se pot folosi alcooli greu solubili în apă, esteri etc.

Ca rezultat al efectuării extracției și reextracției au loc atît concentrarea soluțiilor de acid 6-aminopenicilanic, cît și purificarea lui.

Autoclavă pentru sterilizarea fiolelor umplute:

Brevet U.R.S.S. nr. 144962/1962.

Autoclavele cu acțiune periodică pentru sterilizarea cu vapori de apă sînt cunoscute.

Conform invenției, autoclava se aplică la sterilizarea fiolelor și permite verificarea ermetizării și spălarea lor după sterilizare.

Particularitatea constructivă a autoclavei constă în aceea că este dotată cu un vas pentru apa colorată egal în volum cu autoclava, o instalație de vid, de aer comprimat și de apă fierbinte.

După sterilizare, în autoclavă se face vid, iar apa colorată trece din vasul alăturat în autoclavă. Apoi apa colorată se trece cu ajutorul aerului comprimat înapoi în vasul alăturat. Se introduce apa fierbinte sub formă de ploaie, pentru spălarea fiolelor. După spălare, fiolele se trec într-un dulap uscător, și apoi se efectuează celelalte operații cunoscute.

Documentare

Anorganică

O nouă sinteză a azoturii de bor

Prin încălzirea acidului ortoboric cu un compus cu azot, ca: uree, biuret, guanidină, cianamidă, tiouree sau melamină, într-un curent de azot, la 600°C, şi apoi într-o atmosferă de amoniac, la 500—590°C, se formează, prin intermediul unui compus bor—azot—oxigen, azotura de bor.

Ultimele urme de oxigen se pot elimina prin încălzire la 1 650°C, într-un curent de azot sau de amoniac.

Această metodă poate fi aplicată atît pe scară de laborator cît şi industrial.

01—1—001

Acidul superfosforic

Acidul superfosforic este un amestec din acid pirofosforic ($H_4P_2O_7$), acid tripolifosforic ($H_5P_3O_{10}$) şi acid tetrapolifosforic ($H_6P_4O_{13}$). El conţine 76% P_2O_5 şi corespunde unui acid ortofosforic (H_3PO_4) 105%. Spre deosebire de acidul ortofosforic şi acidul pirofosforic, acidul superfosforic este lichid la temperatura camerei. El se întrebuinţează la obţinerea îngrăşămintelor cu fosfor concentrate, cum şi a celor lichide, libere de precipitate, datorite prezenţei impurităţilor de fier sau ale metalelor grele.

De asemenea, mai foloseşte drept catalizator de dehidrogenare în chimia organică, precum şi la prelucrarea metalelor.

La obţinerea acidului superfosforic, fosforul este ars în mod obişnuit în curent de aer în camere din oţel şi căptuşite cu cărămizi de grafit sau refractare.

Gazele de ardere, care conţin P_2O_5 şi au temperatura de circa 600°C, intră în vasul de hidratare, unde sînt stropite, în contracurent, cu un amestec din apă, acid fosforic diluat şi acid superfosforic. Aproximativ 50% din P_2O_5 este transformat în acid superfosforic; restul iese din turn sub formă de ceaţă şi este recuperat sub formă de acid fosforic diluat, într-un filtru electric, după ce în prealabil a trecut prin vasele şi turnurile de spălare.

Acidul superfosforic, avînd o temperatură de 1 500°C, este colectat într-un recipient din oţel inoxidabil, prevăzut cu spirală de răcire cu apă şi cu agitator. De aici o parte este recirculat în vasul de hidratare, iar restul este trecut în vasul de colectare a produsului finit.

01—1—002

Obţinerea tetraclorurii de carbon din fosgen

Tetraclorura de carbon poate fi obţinută din fosgen, la presiune normală şi la temperatura de 300—450°C, folosind drept catalizator metale de tranziţie, în special molibden şi wolfram pe un suport de cărbune activat. Pe lîngă fosgen se formează bioxid de carbon.

În loc de fosgen se poate folosi un amestec din oxid de carbon şi clor.

Tetraclorura de carbon obţinută după această metodă este mai pură decît cea obţinută după metodele industriale obişnuite. Se pot obţine conversii de pînă la 60%.

01—1—003

Un nou tip de vas de reacţie pentru sinteza amoniacului

La sinteza catalitică a amoniacului, temperatura optimă de reacţie scade paralel cu creşterea concentraţiei amoniacului în amestecul de reacţie. Temperaturile de peste 550°C trebuie evitate în vederea menţinerii eficienţei catalizatorului timp cît mai îndelungat. Eliminarea căldurii de reacţie, care se cifrează la 13 kcal/mol NH_3, este foarte importantă, pentru ca o zonă anumită de reacţie a patului de catalizator să poată avea totdeauna temperatura optimă, corespunzătoare vitezei de conversie a amoniacului la concentraţia respectivă.

Noul tip de vas de reacţie constă din trei zone umplute cu catalizator, care alternează cu trei schimbătoare de căldură, aşezate vertical în interiorul vasului de presiune, cu care comunică printr-un canal inelar. Gazele de sinteză intră la partea superioară a vasului de reacţie şi trec succesiv prin cele trei schimbătoare de căldură, în contracurent cu gazele ieşite din cele trei paturi de catalizator.

Gazele intră apoi, la rînd şi alternativ, prin cele trei paturi de catalizator şi prin cele trei schimbătoare de căldură, ieşind în fine din reactor.

Gazele care intră conţin 1,9% amoniac în prima zonă de catalizator, la 410°C şi ies cu un conţinut de 9,5% amoniac, la temperatura de 520°C. Ele se răcesc în schimbătorul de căldură, de unde ies cu 11,9% amoniac. După răcire la 460°C, ele trec prin ultimul pat de catalizator la 510°C, ieşind cu un conţinut de circa 16% amoniac.

Vasul de reacţie are o lungime de 12 m, un diametru interior de 800 mm şi funcţionează la o presiune de 315 at. Debitul pe oră este de 70 000 m^3, la o producţie de 156 tone amoniac în 24 de ore.

01—1—004

Impregnarea grafitului cu zahăr

Industria chimică şi industria nucleară necesită cantităţi mari de grafit de o permeabilitate foarte redusă.

După o metodă nouă, grafitul se impregnează cu o soluţie concentrată de zahăr, după care zahărul se transformă, prin încălzire, în cărbune. Printr-o singură impregnare se poate obţine o reducere de 50 de ori a permeabilităţii. Prin patru impregnări şi carbonizări consecutive, permeabilitatea se reduce la o milionime din cea iniţială. Soluţia de zahăr se prepară cu apă demineralizată, pentru a se reduce la minimum conţinutul în cenuşă şi pentru a se putea obţine grafitul impregnat, practic liber de cadmiu şi de bor, ceea ce este foarte important în cazul cînd grafitul se întrebuinţează pentru scopuri nucleare.

Impregnarea grafitului, în prealabil degazeificat în vid, are loc sub presiune şi la temperatură ridicată.

Piesele impregnate se usucă întîi în vase încălzite electric la 400°C şi apoi se calcinează într-un cuptor la temperatură înaltă.

Prin impregnarea cărbunelui înaintea grafitizării şi grafitizarea materialului impregnat, se obţine un grafit complet omogen, cu o permeabilitate extrem de redusă.

01—1—005

Un compus chimic al xenonului

Xenonul poate reacţiona cu hexafluorura de platină, formînd hexafluoroplatinatul de xenon, $Xe^+[PtF_6]$. Acesta este primul compus chimic al unui gaz nobil, stabil la temperatura camerei, care nu are caracterul unui compus clatrat.

Hexafluoroplatinatul de xenon se prezintă sub forma unei substanţe de culoare galben-portocalie, care poate fi sublimată în vid, avînd o tensiune parţială foarte scăzută la temperatura camerei. În contact cu apa hidrolizează conform ecuaţiei:

$$2XePtF_6 + 6H_2O \rightarrow 2Xe + O_2 + 2PtO_2 + 12HF.$$

Hexafluoroplatinatul de xenon este similar cu compusul dioxigenil-hexafluoroplatinat, $O_2^+[PtF_6]^-$, recent descoperit, care se formează prin reacţia hexafluorurii de platină cu oxigen în faza gazoasă.

01—1—006

Rezolvarea problemei gazelor reziduale într-o fabrică de acid azotic

După un nou procedeu, prin eliminarea oxizilor de azot şi a oxigenului din gazele reziduale care rezultă la fabricarea acidului azotic, se obţine un amestec din azot şi hidrogen adecvat pentru sinteza amoniacului.

În acest scop, gazele reziduale trec întîi printr-un vas de spălare cu alcalii, unde cea mai mare parte a bioxidului de carbon, a monoxidului de azot şi a bioxidului de azot este eliminată. Gazele spălate se amestecă cu un exces de hidrogen impur, care provine de la o instalaţie de cracare a metanului.

Amestecul rezultat trece printr-un schimbător de căldură în vasul de reacție, în care restul de oxizi de azot și oxigen este redus catalitic prin trecere peste un catalizator de paladiu, la 230°C și 7 at. Gazele trec mai departe, din nou printr-un schimbător de căldură și printr-un vas de spălare, pentru eliminarea bioxidului de carbon și a amoniacului. Urmează răcirea gazelor cu azot lichid, pentru eliminarea monoxidului de carbon și a metanului, rezultînd un amestec pur de azot-hidrogen.

01—!—007

O nouă metodă de mărire a rezistenței mecanice a metalelor

Prin îmbinarea metodelor metalurgice cu metodele chimice, s-au obținut dispersii foarte fine și uniforme de oxizi refractari în metale și aliaje. În urma acestui tratament, rezistența la tracțiune a metalelor, la temperaturi înalte, se îmbunătățește foarte mult.

În acest scop, ca metale au fost întrebuințate: cupru, aluminiu, cobalt, fier, wolfram, nichel, molibden și aliaje de crom-nichel, iar ca oxizi refractari, oxizi de toriu, de aluminiu, de zirconiu, de titan și de lantan.

Primul metal modificat cu oxizi refractari, care a fost pus în circulație, denumit TD-nichel, conține, pe lîngă 98% nichel, 2% oxid de toriu. El mai are la 1 300°C o rezistență la tracțiune de circa 700 kg/cm², comparabilă cu rezistența mecanică a celor mai bune superaliaje.

01—1—008

Obținerea electrolitică a hidroxilaminei

S-a studiat efectul variației concentrației acidului sulfuric la sinteza electrolitică a hidroxilaminei. S-a constatat că aceasta se poate obține cu randamente foarte bune lucrînd cu un acid sulfuric de 20% în loc de 50%, întrebuințat în mod curent. Ca materie primă se întrebuințează o soluție de acid azotic cu un conținut de 10—70 g HNO_3/l. Prin alimentarea adecvată a catolitului cu acid azotos, s-a putut evita reducerea nedorită a hidroxilaminei în amoniac. Datorită acestui fapt s-au putut obține soluții de sulfat de hidroxilamină, avînd o concentrație de 143,7 g/l.

Sulfatul de hidroxilamină este un produs intermediar important pentru fabricarea caprolactamei.

01—1—009

Extracția continuă a galiului

S-a elaborat o metodă continuă de extracție a galiului din deșeurile rezultate la rafinarea aluminiului pe cale electrolitică. Soluția de galiu în acid sulfuric 6,27 *n*, cu un conținut de 96,6 g ioni clor/l, a fost extrasă cu un volum egal de acetat de butil, într-o coloană de extracție cu funcționare continuă.

În condițiile extracției au fost recuperate 97—99% din galiul prezent.

01—1—010

Agrochimie

Îmbunătățirea recoltelor

Prin stropirea solului cu emulsii apoase de hidrocarburi, umiditatea acestuia este menținută și ferită de evaporare. Emulsiile funcționează concomitent ca un izolator termic. În urma acestui tratament se obțin recolte mărite cu aproximativ 11%.

Emulsiile de hidrocarburi pot fi stropite concomitent cu produse insecto-fungicide.

01—7—001

Un nou insecticid

Un compus insecticid, 2-feniletil-izotiocianatul, a fost izolat din sfecla de zahăr, în care se găsește într-o concentrație de 63 p.p.m. El este mai toxic contra muștelor decît dieldrina și aldrina.

Efectul insecticid al izotiocianaților nu a fost cunoscut pînă în prezent.

01—7—002

Esteri hidrosolubili ai acidului fenoxi-acetic

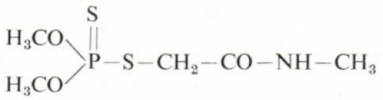
Este cunoscut faptul că esterii acidului fenoxi-acetic au o activitate biologică mai puternică decît acidul liber sau sărurile acestuia. Ei prezintă însă dezavantajul că sînt volatili, și astfel vaporii lor, purtați de vînt, pot vătăma plantele din vecinătate.

În vederea prevenirii efectelor nedorite ale acestor esteri, s-au sintetizat unii esteri ai hidraților de carbon, care nu sînt volatili și sînt ușor solubili în apă. Încercările în laborator și în sere au dat rezultate bune.

01—7—003

Un nou insecticid

A fost sintetizat un nou insecticid, denumit Rogor, care din punct de vedere chimic este *O,O*-dimetil-ditiofosforil-*N*-monometil-acetamidă:



El se prezintă sub formă de cristale incolore cu p.t. = = 49,9—50,9°C, cu un miros slab de mercaptan.

Rogor-ul se aplică sub formă de emulsie apoasă stabilă. El funcționează ca un inhibitor de cholinesterază și este relativ puțin toxic pentru mamifere.

01—7—004

Organică

Dehidroclorurarea catalitică a izomerilor inactivi de hexaclorciclohexan

A fost elaborat un procedeu în funcționare continuă pentru dehidroclorurarea catalitică a izomerilor inactivi de hexaclorciclohexan, folosind drept catalizator cărbune activat. Acest procedeu este aplicat într-o instalație-pilot, avînd o capacitate de 500 kg HCH/zi.

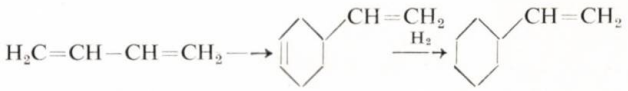
Se obține un randament de 90% triclorbenzen, cu un conținut de 80% 1,2,4-triclorbenzen, și ca produs secundar (10%) tetraclorbenzeni, mai ales izomerul 1, 2, 4, 5.

01—2—001

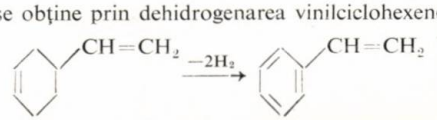
Obținerea vinilciclohexanului și stirenului din butadienă

A fost studiată polimerizarea butadienei într-un vas de reacție cu funcționare continuă, la presiune atmosferică, folosind drept catalizator acid fosforic pe suport de gel de silice, oxid de crom pe alumină, cărbune activat sau sticlă.

Formarea vinilciclohexanului are loc prin intermediul vinilciclohexenei:



Stirenul se obține prin dehidrogenarea vinilciclohexenei:



Vinilciclohexena a fost obținută în condiții optime, folosind cărbune activat la 400°C, la o viteză spațială a gazelor de 12 h^{-1}. S-a obținut un randament de 53,5% calculat la butadienă.

Hidrogenarea selectivă a vinilciclohexenei în vinilciclohexan a fost efectuată cu ajutorul unui catalizator de platină după o metodă originală.

01—2—002

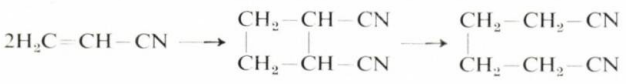
Proprietățile superficial-active ale acizilor alifatici cu catene ramificate

Acizii alifatici cu catene ramificate din seria $C_{13} - C_{18}$ la un $pH < 7$ sînt foarte eficienți ca agenți de flotare, în special cei care au una sau două grupe metilice laterale. La o serie de acizi dialchil-acetici, avînd aceeași greutate moleculară, efectul de flotare descrește paralel cu mărirea lungimii catenelor laterale. Efectul de flotare a acizilor cu catene laterale lungi crește sensibil în cazul cînd se adaugă un acid gras superior neramificat. Acizii alifatici ramificați au fost obținuți prin oxidarea fracțiunilor dezaromatizate din țiței, precum și din alcanele ramificate izolate cu ajutorul ureei din fracțiuni de motorină.

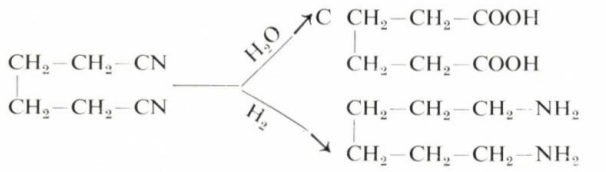
01—2—003

O nouă cale pentru obținerea acidului adipic și a hexametilendiaminei

Prin dimerizarea nitrilului acrilic se formează 1,2-ciclobutandinitrilul, care poate fi transformat prin scindarea inelului ciclobutanic, în nitril adipic (1,4-dician-butan):



Nitrilul adipic poate fi transformat în acid adipic (prin saponificare) sau în hexametilendiamină (prin hidrogenare):

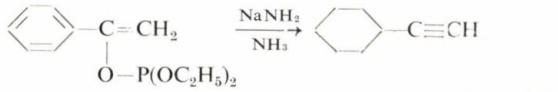


Se știe că prin policondensarea hexametilendiaminei cu acidul adipic se obține nylonul 66.

01—2—004

Obținerea hidrocarburilor acetilenice din enolfosfați

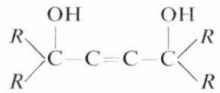
Dietil-vinilfosfații au fost transformați în acetilenele corespunzătoare prin reacție cu amida de sodiu în amoniac lichefiat. De exemplu, din dietil-1-fenil-vinilfosfat se obține, cu un randament de 75%, fenilacetilena:



01—2—005

Detergenți de tip nou

Prin reacția cetonelor alifatice superioare cu acetilenă în mediu alcalin se formează glicoli diterțiari nesaturați cu catene laterale liniare lungi:

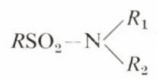


Aceștia pot fi folosiți ca detergenți cu spumă redusă și ca emulgatori. Ei pot servi, de asemenea, ca antispumanți în mediu apos.

01—2—006

Agenți contra moliilor pe bază de sulfonamide

Au fost sintetizate sulfonamide având următoarea formulă generală:



în care R înseamnă alchil, alchil halogenat, aril, aril halogenat sau alchil-aril halogenat, iar R_1 respectiv R_2, hidrogen, alchil, hidroxi-alchil, alchil-halogenat, aril, aril halogenat, alchil-aril, sau cicloalchil. Sulfonamidele au fost obținute prin topirea sulfoclorurii cu un exces de bază. Prezența atomului de clor în moleculă este necesară în vederea obținerii efectului toxic. Clorurarea sulfonamidelor are loc folosind drept catalizator oxid de zinc sau clorură ferică. Efectul toxic contra moliilor crește o dată cu creșterea numărului nucleelor aromatice în molecule și scade prin introducerea grupelor hidroxilice.

01—2—007

Demetilarea toluenului

S-a studiat demetilarea toluenului, în faza omogenă, fără catalizator, în funcționare continuă, la temperatura de 750—790°C și la presiunea de 40 at. S-a obținut o conversie de 75—80% a toluenului, la o selectivitate foarte pronunțată, rezultînd 90% mol benzen sau chiar și mai mult, pe lîngă cantități mici de alte hidrocarburi, mai ales difenil. Benzenul obținut este foarte pur.

01—2—008

Obținerea dicianului direct din elemente

S-a obținut dician din cărbune și azot, cu un randament de 15% calculat la cărbune, într-un jet de plasmă. Cărbunele a fost întrebuințat drept catod consumabil. Acesta a fost confecționat din grafit natural sau sintetic, așa-numitul grafit pirolitic, iar anodul din cupru. Azotul a fost diluat cu argon pentru a reduce consumul de grafit.

Dicianul se formează conform reacției endoterme:

$$2C + N_2 \longrightarrow (CN)_2 - 71 \text{ kcal}.$$

Rentabilitatea acestui procedeu depinde de consumul de curent electric, respectiv de prețul curentului.

01—2—009

Analitică

Copolimerizarea olefinelor cu diene neconjugate

Prin copolimerizarea etenei și propenei cu hidrocarburi dienice neconjugate se pot obține elastomeri, care din cauza prezenței dublelor legături provenite de la hidrocarburi dienice pot fi vulcanizați cu sulf. Drept catalizator se folosesc sisteme compuse din alchil-aluminiu, compuși de vanadiu sau de titan. Reacția are loc la 30—40°C în dizolvanți organici, ca, de exemplu: benzen, clorbenzen, ciclohexan, pentan, heptan, tetracloretilenă etc. Ca hidrocarburi dienice neconjugate se pot folosi compuși alifatici, ca, de exemplu 11-etil-1,11-tridecadiena, compuși ciclici din seria norbornenei sau norbornadienei, diciclopentadiena etc., în cantități de 0,3—0,6 mol la 1 kg elastomer.

Elastomerii obținuți au o greutate specifică scăzută și foarte bune proprietăți electrice. Rezistența la îmbătrînire, la temperaturi ridicate sau în prezența ozonului este foarte bună.

Pentru vulcanizarea noului elastomer se întrebuințează un sistem compus din sulf, oxid de metal și un accelerator. Pentru reinforsare se adaugă negru de fum.

01—3—001

Identificarea acizilor carboxilici în rășini alchidice și poliesterice prin cromatografia de gaze

S-a propus o metodă de identificare a acizilor mono și dicarboxilici în rășinile alchidice și poliesterice folosite pentru vopsele. Conform metodei, rășina se transesterifică cu ajutorul metoxidului de litiu, pentru formarea esterilor metilici ai acizilor carboxilici prezenți. Esterii obținuți se separă cu ajutorul cromatografiei gaz-lichid, cu temperatura programată, în coloane polare și nepolare.

Cu ajutorul metodei s-au putut identifica 19 dintre acizii carboxilici cel mai frecvent utilizați.

01—3—002

Determinarea conductometrică a sulfaților

Sulfații pot fi determinați prin precipitarea lor în mediu de acid acetic cu un exces de acetat de bariu și retitrarea excesului, cu ajutorul acidului percloric, prin titrare conductometrică. Această metodă este superioară titrării potențiometrice. deoarece titrarea conductometrică poate fi efectuată în prezența cantităților mici de apă.

01—3—003

Determinarea apei în materiale plastice

O probă de 0,2—1 g material plastic aşchiat se încălzește, timp de 30—60 min, într-un curent de azot, la 100—200°C. Apa antrenată de azot se absoarbe într-un amestec anhidru de metanol și glicol 1 : 1. Conținutul în apă se determină apoi în amestecul de dizolvant, după metoda Karl Fischer.

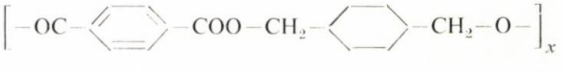
Rezultate reproductibile au fost obținute la analiza nylonului, a policarbonaților, a polipropilenei și a polietilenei.

01—3—004

Macromolecule

O nouă fibră poliesterică

Noua fibră poliesterică, denumită Kodel, este un produs de policondensare din dimetil-tereftalat și 1,4-bis-(hidroximetil) ciclohexan:



Componenta ciclohexanică poate fi prezentă ca izomer cis sau trans, iar inelul ciclohexanic poate să aibă forma scaun sau forma baie. Proprietăţile policondensatului depind de aceste izomerii geometrice.

Fibrele Kodel se obţin prin filare din topitură. Orientarea paralelă a catenelor se efectuează prin etirare. Stabilizarea contra contracţiei şi obţinerea rezistenţei termice au loc fie prin cristalizare, prin umflare în lichide sau vapori la temperatura camerei, fie prin încălzire.

01—4—001

Folosirea cauciucului siliconic în oftalmologie

În tratamentul dezlipirii şi contracţiei retinei, corpul vitros al ochiului a fost înlocuit cu un cauciuc siliconic incolor şi transparent, prin injectare. Acesta umple complet cavitatea şi apasă retina în poziţia ei naturală. Pînă în prezent au fost trataţi cu succes, după această metodă, 19 bolnavi.

01—4—002

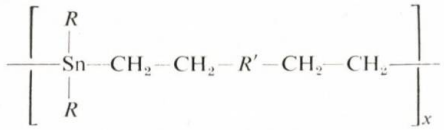
Un nou stabilizator pentru policlorura de vinil

Pentru stabilizarea amestecurilor transparente de policlorură de vinil, fără plastifiant, se recomandă un amestec din 1,5 p. mercaptidă de di-*n*-octil-staniu şi 0,5 p. ulei de soia epoxilat. Acest amestec este netoxic şi se întrebuinţează, în proporţie de 2%, pentru policlorură de vinil, pentru copolimerizate cu policlorură de vinil, precum şi pentru amestecuri de policlorură de vinil cu poliolefine clorurate.

01—4—003

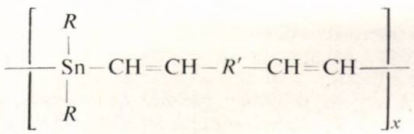
Sinteza polimerilor organostanici liniari prin poliadiţionare

Dihidrurile dialchil şi diaril-stanice dau heteropolimeri liniari prin reacţie cu diverşi compuşi diolefinici, avînd formula generală:



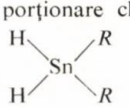
în care R' reprezintă un biradical alifatic sau aromatic.

La folosirea compuşilor diacetilenici se formează heteropolimeri liniari nesaturaţi:



Mersul reacţiei poate fi urmărit prin măsurarea absorbţiei în infraroşu la 1 820—1 825 cm^{-1} (5,48 μ), deoarece legătura Sn—H are o oscilaţie caracteristică în acest domeniu. Reacţia care are loc este o poliadiţionare tipică, foarte similară cu formarea poliuretanilor din dioli şi din diizocianaţi.

Dihidrurile organostanice pot fi obţinute din dihalogenurile organostanice corespunzătoare prin reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu, în mediu de eter. Ele trebuie păstrate în întuneric, într-o atmosferă de azot, la temperatură joasă, fiind compuşi uşor oxidabili şi hidrolizabili şi degradabili prin disproporţionare chimică. Ei au formula chimică generală:



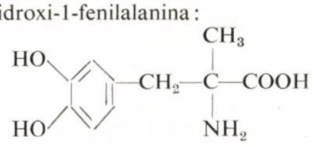
Polimerii obţinuţi prin poliadiţionare se prezintă sub formă de uleiuri vîscoase, de mase cauciucoase sau de substanţe solide rigide, în funcţie de gradul de polimerizare şi de natura chimică a compuşilor alchenici sau alchinici folosiţi drept materie primă.

01—4—004

Biochimie

Un nou medicament contra hipertensiunii

A fost sintetizat un nou inhibitor al monoamino-oxidazei, α-metil-3,4-dihidroxi-1-fenilalanina:

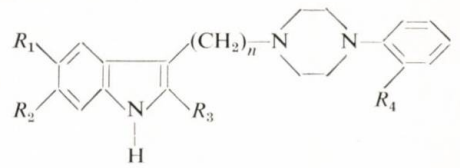


care micşorează hipertensiunea arterială, fără a cauza hipotensiune. Noul compus, denumit Aldomat, are efecte secundare slabe.

01—5—001

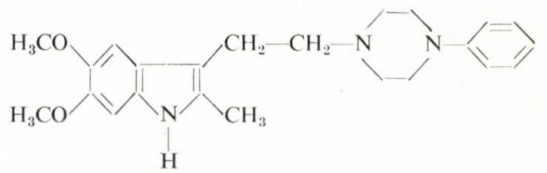
O nouă clasă de calmanţi

Prin condensarea acizilor indolil-alchanici cu fenilpiperazine şi prin reducerea compuşilor intermediari formaţi, se obţin calmanţi (tranquilizanţi) de următorul tip:



Efectul sedativ maxim îl prezintă compuşii la care $n = 2—3$ şi unde radicalul indolic este substituit în poziţia 2 cu o grupă metilică (R_3) şi în poziţiile 5 şi 6 cu grupe metoxilice (R_1 şi R_2).

Compusul denumit Oxypertine, avînd formula chimică:



are un efect sedativ şi amtiemetic şi, spre deosebire de clorpromazină, nu măreşte efectul analgetic al morfinei.

01—5—002

Diverse

Inhibitori de coroziune pentru titan

Coroziunea titanului în soluţie de acid sulfuric 5 *n* a fost oprită sau intens micşorată de prezenţa unor cantităţi mici de *p*-nitranilină, *m*-nitranilină, *p*-aminofenol, *p*-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, nitrobenzen sau *o*-nitroanisol. Concentraţia minimă încă eficientă a compusului organic este de 3 milimol/l.

Se crede că coroziunea titanului este oprită prin formarea unei pelicule de protecţie cu ajutorul compusului organic.

01—6—001

Întrebuinţarea zgomotului avioanelor de reacţie pentru generarea curentului electric

S-a construit un generator prototip, care transformă în electricitate energia sonică a zgomotului avioanelor de reacţie cu ajutorul piezoelectricităţii cristalelor de titanat de bariu sau ale compuşilor similari. Randamentul este de circa 50%.

Un generator de acest tip poate economisi 1/3 din necesarul de combustibil al avionului, prin generarea electricităţii necesare alimentării aparatelor de radar, de radio şi de control.

01—6—002

Existenţa a două tipuri de neutrino

Cercetări recente au dovedit că neutrinourile generate la dezintegrarea mezonilor π nu sînt identice cu cele care sînt emise simultan cu razele β în cursul dezintegrării atomilor radioactivi.

01—6—003

Un nou compus halogenat în combaterea incendiilor

Brom-clor-difluormetanul, $CBrClF_2$, poate fi folosit contra incendiilor cauzate de scurtcircuit sau de lichide inflamabile. Acest compus halogenat are un p.f. = — 4°C şi acţionează prin formarea unui înveliş dens gazos, care împiedică accesul oxigenului, respectiv inhibă reacţiile de oxidare.

La o concentraţie de 5,2% vol. brom-clor-difluormetan în aer nu poate să aibă loc arderea hexanului, în orice concentraţie.

01—6—004

Recenzii

N. P. Fedorenko: **Economia industriei materialelor sintetice.** Ekonomizdat, Moscova, 615 pagini.

După o susţinută şi meticuloasă activitate publicistică în revistele de specialitate, cunoscutul autor sovietic de studii tehnico-economice N. P. Fedorenko a scris de curînd o nouă carte, «ECONOMIA INDUSTRIEI MATERIALELOR SINTETICE» (Ekonomika promîşlennosti sinteticeskih materialov), în care dezbate pe larg importanţa economică a materialelor sintetice.

Dezvoltarea deosebită a industriei polimerilor în toate ţările şi importantele sarcini ale industriei chimice sovietice în cadrul planului de şapte ani au fost desigur principalele motive pentru care cunoscutul autor sovietic a aprofundat în mod deosebit acest capitol.

În această carte, care are un volum de peste 600 de pagini, după ce se tratează importanţa economică a materialelor sintetice se face o prezentare amănunţită a resurselor de materii prime pentru această ramură industrială, analizîndu-se, rînd pe rînd, rolul ţiţeiului şi al produselor de prelucrare a acestuia, al gazelor naturale, de sondă şi de rafinărie, precum şi al combustibililor minerali solizi şi al produselor de prelucrare a acestora.

O atenţie deosebită se acordă problemelor economice ale industriei petrochimice, din care se prezintă pe larg, ca subcapitole speciale, toate aspectele tehnico-economice ale produselor de bază din acest important sector: etilena, propilena, acetilena, butilenele şi butadiena, izoprenul şi, în final, hidrocarburile aromatice (benzen, toluen, xileni).

Se trece apoi la analiza rentabilităţii producţiei principalelor produse organice: alcooli, acizi, anhidride, aldehide etc. şi se arată avantajele economice ale obţinerii acestor produse pe bază petrochimică.

Ultimele trei capitole ale cărţii tratează amănunţit: cauciucurile sintetice, fibrele chimice şi materialele plastice. Fiecare din acestea sînt prezentate separat, urmărindu-se în mod analitic, riguros ştiinţific, economicitatea producţiei şi utilizările ei, lărgirea sortimentelor, liniile de dezvoltare a diferitelor ramuri de producţie a fiecărei grupe, ajungîndu-se pînă la analiza celor mai bune locuri pentru amplasarea uzinelor.

Toate problemele studiate în cartea menţionată sînt axate pe eficacitatea tehnico-economică a producţiei diferitelor ramuri industriale şi urmăresc îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici, aceasta fiind şi o sarcină principală a economiei naţionale a Uniunii Sovietice în tot cursul executării planului septenal.

Analiza bazei de materii prime este punctul de plecare pentru fiecare capitol pe care îl prezintă, şi procedeele noi sînt nu numai prezentate şi urmărite, dar studiate în comparaţie cu celelalte procedee, pentru a releva superioritatea economică a unuia faţă de celălalt.

Spre deosebire de autorii de studii tehnico-economice din ţările capitaliste, care în articolele lor pun accentul pe descompunerea preţului de cost al unui produs pe diferite procedee de fabricaţie, metodă care are inconvenientul de a reda mai mult influenţa factorilor specifici locali, N. P. Fedorenko reuşeşte să aducă diferitele procedee de fabricaţie la numitor comun, prin calcularea lor în indici tehnico-economici. Se ia ca bază unul dintre procedee egal cu 100 (pentru investiţii, capacitate, preţ etc.), iar celelalte reies din comparaţia cu acesta, scoţîndu-se astfel în evidenţă avantajele sau dezavantajele fiecăruia.

Această metodă, care desigur cere mai multă meticulozitate şi calcule în prezentarea ei, aduce însă o uşurinţă deosebită în aprecierea de către cititor a diferitelor procedee de fabricaţie, cu atît mai mult cu cît toate capitolele sînt bogat exemplificate cu cifre statistice de producţie din diferite ţări.

Menţionăm că în anul 1960 N. P. Fedorenko, împreună cu E. S. Savinski, a mai scris o interesantă carte cu titlul «Studii referitoare la economia industriei chimice din U.R.S.S.» (Ocerki po ekonomike himiceskoi promîşlennosti S.S.S.R.). În această carte se dezbat pe larg cele mai variate probleme ale industriei chimice, începînd cu cele generale şi pînă la sintezele organice de bază din industria chimică modernă. Toate aceste capitole sînt tratate prin prisma importanţei economice a chimizării economiei naţionale a Uniunii Sovietice.

Prin seriozitatea lor, studiile lui N. P. Fedorenko au atras atenţia tuturor specialiştilor de peste hotare, şi numele său este citat tot mai des în bibliografiile diferitelor studii străine.

Ambele lucrări ale lui N. P. Fedorenko sînt de o reală valoare şi de o mare utilitate şi pentru specialiştii din R. P. Romînă.

A. S. Banciu

P.S. Menţionăm că şase subcapitole din studiul lui *N. P. Fedorenko* (Glicerina, Alcoolul metilic, Formaldehida, Fenolul, Acetona şi Clorura de vinil) au fost traduse la Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei şi se găsesc la biblioteca instituţiei, unde pot fi consultate de cei interesaţi.

G. S. Petrov, A. N. Levin: **Răşini termoreactive.** Traducere din limba rusă, Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 350 pagini.

Lucrarea «Răşini termoactive» conţine descrierea proceselor tehnologice de fabricare a răşinilor termoreactive şi a unor produse obţinute pe baza acestora. Publicarea ei a fost determinată de importanţa crescîndă a materialelor plastice termoreactive, datorită particularităţilor lor deosebite în comparaţie cu materialele plastice de polimerizare, precum şi de numărul mare de lucrări noi efectuate în ultimul timp în acest domeniu. Fabricarea materialelor plastice lemnoase şi a polimerilor silico-organici nu este examinată în lucrare, datorită specificului lor deosebit.

Cele mai importante materiale plastice de policondensare sînt răşinile fenolaldehidice şi materialele plastice obţinute pe baza lor, datorită posibilităţilor largi de utilizare ca materiale de construcţie în industria constructoare de maşini, automobile, avioane, în industria electrotehnică şi în multe alte ramuri ale economiei naţionale. De aceea, autorii consacră primele patru capitole (peste jumătate din volumul lucrării) acestor tipuri de răşini şi prafurilor de presare fabricate pe baza lor.

În prima parte a lucrării se examinează diferitele metode de obţinere a fenolilor (fenol, crezoli, xilenoli), aldehidelor (formaldehidă, acetaldehidă, furfurol) şi hexametilentetraaminei, folosite ca materii prime pentru fabricarea răşinilor fenolaldehidice, făcîndu-se o serie de aprecieri tehnico-economice comparative între metode. Se indică de asemenea proprietăţile acestor materii prime, precum şi modul de depozitare şi de pregătire în vederea menţinerii calităţii şi omogenităţii lor.

În continuare, autorii descriu condensarea fenolilor mono şi bihidroxilici cu diverse aldehide din seria alifatică, aromatică şi heterociclică, pentru obţinerea celor două tipuri de răşini fenolaldehidice: răşini termoplaste sau novolacuri şi răşini termoreactive sau rezoli, în funcţie de raportul dintre fenol şi aldehidă şi de caracterul acid sau bazic al catalizatorului. Se examinează de asemenea transformarea novolacurilor în rezoli şi apoi în rezite, care are o importanţă deosebită la fabricarea fenoplastelor de presare şi turnare, cum şi a cleiurilor de răşini. Se descriu fabricarea din răşini a formelor de turnare a metalelor în cochilii; fabricarea fenoplastelor turnate, prin întărirea răşinilor termoreactive în forme încălzite; obţinerea răşinilor schimbătoare de ioni (polielectroliţi macromoleculari insolubili), care au o activitate ridicată, o rezistenţă mecanică şi o stabilitate chimică

mai mari decît silicaţii de aluminiu naturali şi artificiali şi decît cărbunii sulfonaţi; fabricarea răşinilor fenolaldehidice compoundate în vederea obţinerii unor materiale care să corespundă la condiţii foarte variate de utilizare.

Apoi se examinează metodele de fabricare a prafurilor de presare pe bază de răşini fenolaldehidice ca atare şi compoundate cu cauciucuri sau cu policlorură de vinil, se descriu proprietăţile tehnologice ale pulberilor de presare şi se dau metodele de analiză chimică a răşinilor fenolaldehidice, a prafurilor de presare şi a obiectelor presate. Se descriu de asemenea procedeele de fabricare a materialelor de presare fibroase, pentru care se folosesc materiale de umplutură cu fibre lungi.

Următoarele trei capitole (cap. 5—7) se ocupă de fabricarea altor tipuri de răşini termoreactive, şi anume: răşinile carbamidice, obţinute prin policondensarea ureei, a melaminei şi a amestecurilor acestora cu formaldehida; răşinile poliesterice, obţinute prin policondensarea glicolilor sau a alcoolilor polivalenţi cu acizii dicarboxilici, cu anhidridele lor sau cu oxiacizii; răşinile epoxidice, obţinute din epiclorhidrină sau alte substanţe care conţin grupa epoxi şi fenoli polihidroxilici. Se descriu de asemenea caracteristicile şi domeniile de utilizare a acestor tipuri de răşini.

În ultimul capitol autorii descriu fabricarea materialelor plastice stratificate, formate dintr-un suport fibros şi un liant (răşina sintetică).

Bogatul material bibliografic indicat la sfîrşitul cărţii pe capitole permite aprofundarea materialului expus.

Se mai menţionează faptul că denumirile comerciale romîneşti ale materialelor plastice şi referirile la standardele romîneşti sînt indicate prin note explicative, ceea ce reprezintă o contribuţie valoroasă a Editurii tehnice.

Lucrarea se adresează atît cadrelor tehnice din industria materialelor plastice, cît şi studenţilor din facultăţile şi şcolile tehnice superioare de specialitate.

V. M. Buşuev, G. V. Uvarov: **Industria chimică sovietică în septenalul actual.** Ekonomizdat, Moscova 1962, 200 pagini.

Lucrarea prezintă, în lumina celor mai noi date, marile realizări ale industriei chimice sovietice, sarcinile industriei chimice pentru septenalul în curs şi perspectivele generale ale dezvoltării industriei chimice în U.R.S.S.

În capitolul I, intitulat « *Etapele principale ale dezvoltării industriei chimice în U.R.S.S.* », se arată drumul uriaş parcurs în anii de după victoria revoluţiei socialiste şi pînă în anul 1958.

Producţia industriei chimice sovietice a crescut în anul 1932 — ultimul an al primului plan cincinal — de 3,2 ori faţă de anul 1928, iar în 1937 de 3 ori faţă de 1932, astfel că în ajunul celui de-al doilea război mondial U.R.S.S. ocupa primul loc în Europa în ceea ce priveşte producţia unei serii de produse chimice de bază.

După război, muncitorii, tehnicienii şi inginerii din industria chimică sovietică au realizat refacerea acestui important sector economic, iar nivelul producţiei antebelice a fost nu numai atins, dar şi depăşit, în decursul anilor 1948—1949. Producţia globală a întreprinderilor chimice a întrecut încă în anul 1950 producţia anului 1940, nu de 1,5 ori, cum fusese planificat, ci de 1,7 ori.

Impetuosul avînt al industriei chimice sovietice a făcut ca în perioada 1937—1956 producţia globală a industriei chimice să crească în U.R.S.S. de 7,5 ori, în timp ce în S.U.A. de numai 3,9 ori, în Anglia de 2,9 ori, în R.F.G. de 2,5 ori, în Italia de 3,1 ori, iar în Franţa de numai 2,1 ori.

Capitolul II este intitulat « *Hotărîrile Congresului al XXI-lea al P.C.U.S. şi ale Plenarei din 1958 a C.C. al P.C.U.S. relativ la accelerarea dezvoltării industriei chimice* ».

În decursul planului septenal, producţia totală a industriei chimice a U.R.S.S. va creşte de 3 ori. Vor intra în funcţiune peste 140 de întreprinderi chimice noi şi vor fi reconstruite, pe baza tehnicii moderne, alte 130 de uzine existente. Valoarea investiţiilor necesare realizării acestui uriaş avînt al industriei chimice este de 10—10,5 miliarde ruble.

Capitolul III tratează despre « *Baza de materii prime a industriei chimice sovietice* » şi, legat de aceasta, capitolul IV prezintă « *Amplasarea noilor producţii chimice, conform planului septenal* ». Uniunea Sovietică are uriaşe resurse de materii prime, repartizate pe întreaga suprafaţă a ţării. Prin prospectări recente au fost descoperite diferite zăcăminte într-o serie de regiuni care pînă de curînd nu dispuneau de o industrie chimică dezvoltată. Noi şi importante centre ale industriei chimice vor lua fiinţă în regiunile bogate în petrol şi gaze naturale din R.S.S.A. Başkiră şi R.S.S.A. Tătară, din R.S.S. Uzbecă şi R.S.S. Azerbaidjeană, unde vor fi construite fabrici de cauciuc sintetic, de fibre sintetice şi îngrăşăminte minerale. Uzine noi se înalţă şi în Siberia, în regiunile Altai, Omsk, Krasnoiarsk, Irkuţk.

În capitolul V sînt prezentate « *Primele rezultate ale îndeplinirii programului de dezvoltare a industriei chimice* ».

În perioada 1958—1961, producţia produselor industriei chimice a crescut cu 42%. Producţia materialelor plastice şi a răşinilor sintetice a crescut de aproape 1,7 ori, a fibrelor sintetice şi a cauciucului sintetic de 1,5 ori. Producţia de îngrăşăminte minerale a fost în anul 1961 de 15,5 milioane t, întrecînd cu aproape 30% producţia anului 1958.

Capitolul VI tratează despre « *Perspectivele generale de dezvoltare a industriei chimice* ».

Principala sarcină economică a partidului şi a poporului sovietic constă în a crea în următorii 20 de ani baza tehnică şi materială a societăţii comuniste. Unul dintre factorii de cea mai mare importanţă în rezolvarea acestei sarcini măreţe îl constituie industria chimică. În anul 1980, industria chimică sovietică va avea o producţie globală de 6 ori mai mare în comparaţie cu anul 1960.

A. A. Juhoviţki, N. M. Turkeltaub: **Cromatografia de gaze,** Gostoptehizdat, 1962, 440 pagini.

Cartea este o lucrare originală, consacrată expunerii bazelor teoretice şi practicii în domeniul cromatografiei de gaze. Pentru prima oară în literatura tehnică sovietică se examinează amănunţit teoria cromatografiei de gaze de adsorbţie, de gaze lichefiate şi teoria cromatografiei capilare. O parte din lucrare se ocupă de alegerea criteriilor şi parametrilor folosiţi în experienţe. O influenţă deosebită se acordă teoriei influenţei factorului termic în cromatografie. Se tratează o serie de probleme legate de cromatografia în trepte.

Un vast material experimental care se referă la utilizarea variantelor principale ale cromatografiei de gaze uşurează alegerea lor pentru rezolvarea problemelor concrete.

În carte se examinează folosirea cromatografiei de gaze în diferite domenii tehnice şi, în special, în industria petrochimică şi geologia petrolului.

Autorul dă o descriere amănunţită a subansamblurilor principale (detectoare, dozatoare etc.), precum şi a numeroaselor instalaţii cromatografice, de fabricaţie sovietică şi străină.

În această carte, cititorul poate găsi o serie de recomandări practice referitoare la metodele de identificare a componentelor, la interpretarea cromatogramelor şi la estimarea gradului de precizie a analizei cromatografice. Se examinează de asemenea folosirea cromatografiei pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice şi cromatografia de gaze preparativă.

Cartea se adresează lucrătorilor ştiinţifici şi personalului tehnico-inginerese, putînd fi folosită şi ca manual pentru studiul cromatografiei de gaze în instituţiile de învăţămînt superior şi în laboratoarele uzinale.

Rudakov, G. A. **Chimia şi tehnologia camforului.** (Himiia i tehnologhiia kamfarî). Moscova—Leningrad, Goslesbumizdat, 1961, 224 pagini.

Această monografie expune metodele moderne de fabricaţie a camforului şi principiile fundamentale ale tehnologiei de fabricaţie.

Cartea este compusă din 12 capitole şi dintr-un amplu index bibliografic; ea cuprinde noţiuni generale cu privire la fabricarea camforului; problemele legate de resursele de materie primă, de chimismul şi de tehnologia de fabricaţie pe scară industrială; metodele de rafinare a produsului şi proprietăţile sale; metodele de cercetare referitoare la materia primă, semifabricatele şi produsele rezultate de la fabricarea camforului sintetic şi cîteva date cu caracter informativ referitor la terpene, camfor şi derivaţii săi.

Se expun lucrările de cercetări ştiinţifice efectuate de prof. G. A. Rudakov şi colaboratorii, la ŢNLHI, în domeniul transformărilor de izomerizare a terpenului, ca, de exemplu, reacţiile care decurg la izomerizarea catalitică a α- şi β-pinenului, studiul proprietăţilor catalizatorilor pe bază de titan, problemele acţiunii specifice a catalizatorilor solizi, fenomenul de otrăvire a catalizatorului.

Un interes deosebit prezintă metodele continue de izomerizare catalitică a pinenului, de formilare şi acetilare a camfenului, de deshidratare a borneonului şi

izoborneonului. Aceste metode permit realizarea dirijării automate integrale a procesului de fabricaţie a camforului.

O importanţă practică are metoda de obţinere a camforului prin oxidarea camfenului, expusă în capitolul VIII. Aplicarea ei în industrie ar permite să se treacă de la sinteza camforului, în care se porneşte de la pinen, în trei etape, existentă în prezent, la un procedeu cu o singură etapă.

Cartea se adresează chimiştilor şi tehnicienilor din industria chimică care lucrează în domeniul fabricării camforului sintetic.

Tehnologie chimică anorganică, sub redacţia prof. dr. ing. Karl W i n n a c k e r şi prof. dr. Leopold K ü c h l e r. Traducere din limba germană după a II-a ediţie prelucrată. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 2 vol., 612 + 566 p.

Documentaţia este un factor important, care contribuie la lărgirea sferei cunoştinţelor; ea devine în multe cazuri un schimb de experienţă care îmbogăţeşte ştiinţa.

Pentru ţara noastră, a cărei industrie în plină dezvoltare ridică în faţa cadrelor tehnice măreţe sarcini, pentru a căror îndeplinire cu cele mai bune rezultate sînt necesari oameni bine pregătiţi la locul lor de muncă, îmbogăţirea documentaţiei puse la îndemîna acestora este de o deosebită însemnătate.

În acest sens, traducerea în continuare şi a altor volume ale lucrării, binecunoscută în literatura de specialitate, « *Tehnologia chimică* » de W i n n a c k e r, ale cărei secţiuni sînt elaborate de specialişti cu renume în domeniul tehnologiei, vine mult în ajutorul inginerilor tehnologi din industria chimică.

Cele două volume ale lucrării « *Tehnologie chimică anorganică* » de W i n n a c k e r şi K ü c h l e r, traduse şi editate recent de Editura tehnică, reprezintă o documentaţie de sinteză de informare generală, conţinînd şi numeroase date tehnico-economice interesante.

Volumul I al lucrării cuprinde opt secţiuni importante. În secţiunea « *Tehnica reacţiilor chimice* » se prezintă noţiuni de termodinamică şi cinetică a reacţiilor chimice omogene şi a celor eterogene, atingîndu-se probleme de importanţă deosebită în practica anorganică: cataliza eterogenă, conducerea reacţiilor în mers continuu, calculul reactoarelor industriale etc. Un interes deosebit prezintă secţiunea « *Lichefierea şi separarea gazelor* », în care, după ce se dau bazele fizice şi calculul proceselor la temperaturi joase, se descriu diversele elemente de construcţie a compresoarelor, a schimbătoarelor de căldură etc. În aceeaşi secţiune se tratează despre descompunerea aerului, despre oxigen, despre azot şi despre gazele nobile, încheindu-se cu prezentarea unor procedee pentru separarea amestecurilor tehnice de gaze.

Într-o altă secţiune sînt prezentate probleme în legătură cu industria potasiului, care va căpăta dezvoltare în ţara noastră. Astfel, după o scurtă trecere în revistă a zăcămintelor de săruri de potasiu ca sursă de materie primă, autorul prezintă variatele aspecte legate de prelucrarea sărurilor brute de potasiu, menţionînd şi diferite produse rezultînd din industria potasiului, ca, de exemplu: sulfatul de potasiu, sărurile de magneziu, bromul şi bromurile.

O deosebită importanţă prezintă secţiunea a V-a, intitulată « *Clorura de sodiu, soda, carbonatul de potasiu* ». Chiar dacă problemele prezentate în legătură cu clorura de sodiu au pentru noi un caracter mai mult informativ, avînd în vedere bogatele zăcăminte de sare de mare puritate de care dispunem, problemele legate de industria sodei prezentate în carte merită toată atenţia, ţinînd seama şi de faptul că în ţara noastră acest sector industrial este în plină dezvoltare. Clorul şi compuşii lui anorganici formează obiectul unei alte secţiuni importante şi interesante din carte. De asemenea trebuie menţionată secţiunea referitoare la compuşii peroxidici, în care se pune accent pe probleme legate de apa oxigenată şi de peroxizii unor metale.

Volumul al II-lea al lucrării « *Tehnologie chimică anorganică* » cuprinde nouă secţiuni.

Referindu-se la sectoare de bază ale industriei chimice, secţiunile cu privire la sulf şi compuşii săi anorganici, la fosfor şi combinaţiile sale anorganice şi la azot şi compuşii săi anorganici au primit o dezvoltare cuvenită, fiind deosebit de interesante prin multiplele probleme tehnice şi economice abordate. Astfel, în prima secţiune, după o prezentare scurtă a sulfului elementar, respectiv a posibilităţilor variate de obţinere a lui, autorii se opresc asupra tehnologiei de fabricare a acidului sulfuric, descriind apoi diferiţi compuşi anorganici mai importanţi ai sulfului: sulfatul de sodiu, sulfiţii, hidrosulfitul de sodiu, sulfuri de sodiu, biosulfat de sodiu, sulfura de carbon etc. În secţiunea a II-a, « *Fosforul şi combinaţiile sale anorganice* », se insistă în mod deosebit asupra fosfaţilor industriali şi, mai ales, asupra îngrăşămintelor cu fosfor, după cum în secţiunea a III-a, « *Azotul şi compuşii săi anorganici* », o pondere deosebită au căpătat problemele legate de fabricarea amoniacului, a acidului azotic şi a azotaţilor, respectiv a îngrăşămintelor cu azot.

O secţiune aparte a fost rezervată problemelor legate de fabricarea carbidului, a cianamidei de calciu, precum şi a carburii de siliciu. De asemenea trebuie menţionate secţiunile referitoare la compuşii cromului, la compuşii manganului, la coloranţii minerali etc.

Deosebit de interesantă este şi secţiunea « *Obţinerea şi întrebuinţarea materialelor adsorbante* », în care se descriu diferite materiale adsorbante utilizate în diverse scopuri industriale, ca: alumină activată, cărbuni activi, pămînturi decolorante, gelul de silice etc., rezervîndu-se un loc aparte schimbătorilor de ioni.

Bogatul material prezentat în cele două volume ale lucrării « *Tehnologie chimică anorganică* » face cartea deosebit de utilă pentru un cerc larg de cititori din domeniul industriei chimice. Este un merit al Editurii tehnice că a ştiut să aleagă cu mult discernămînt din ediţia germană numai secţiunile cele mai interesante pentru industria noastră chimică pentru a fi traduse şi prezentate în limba română. Poate ar fi fost indicat ca şi în aceste volume, similare celor referitoare la tehnologia chimică organică, să existe note explicative ale redacţiei Editurii tehnice, care să completeze textul.

ANALELE ROMÎNO-SOVIETICE – CHIMIE. nr. 3, 1962. Academia Republicii Populare Romîne — Institutul de studii romîno-sovietic.

Ca şi numerele anterioare ale Analelor romîno-sovietice, acest volum prezintă cititorilor săi un bogat material documentar din literatura sovietică de dată recentă din diverse domenii de specialitate: chimie organică (structură şi sinteze), chimie fizică, chimie analitică şi chimie tehnologică. Pentru completarea documentării, publicaţia cuprinde şi rubricile « Cronica vieţii ştiinţifice din U.R.S.S. » şi « Critică şi bibliografie ».

Una dintre problemele cel mai mult dezbătute în chimia organică este legătura dintre structura şi reactivitatea combinaţiilor organice. Articolul lui V. A. P a l m este consacrat acestei probleme, care, fiind deosebit de vastă, a determinat autorul să se limiteze la un domeniu mai restrîns, şi anume să analizeze din punctul său de vedere cele mai importante realizări obţinute în dezvoltarea teoriei cantitative a dependenţei reactivităţii combinaţiilor organice de structura lor, precum şi de natura dizolvantului. Examinarea acestor legi cantitative de către autor este bazată pe regula relaţiei liniare între variaţiile energiilor libere şi principiul aditivităţii diferiţilor factori structurali. Sînt expuse în monografie şi influenţa efectului de inducţie a substituenţilor asupra reactivităţii, influenţa hiperconjugării, influenţa efectelor polare ale substituenţilor în nucleu, problema considerării efectului de cîmp (interacţiunea substituentului cu centrul de reacţie) şi al vecinităţii directe, insistîndu-se asupra rolului lor în stabilirea legilor cantitative ale legăturii dintre structura şi reactivitatea substanţelor organice.

În articolul lui M. M. K o t o n despre metode noi de sinteză a polimerilor termostabili cu cicluri în catenă, sînt expuse căile de preparare a polimerilor cu cicluri benzenice în catena principală, cu sau fără heteroatomi în punţile de legătură ale ciclurilor, precum şi a polimerilor cu unităţi structurale heterociclice în catena principală. Se indică condiţiile de reacţie, insistîndu-se asupra calităţilor şi, în special, asupra termostabilităţii polimerilor obţinuţi.

« Efectele cinetice izotopice ale reacţiilor simple şi complexe » este intitulat articolul lui S. Z. R o g h i n s k i în care este arătată importanţa acestora în studiul mecanismului de reacţie. Prin efect cinetic izotopic autorul defineşte orice variaţii ale caracterului şi vitezei proceselor provocate de schimbarea compoziţiei şi structurii izotopice a reactanţilor şi catalizatorilor. Efectele cinetice ale izotopilor au dat indicaţii preţioase asupra structurii complecşilor de tranziţie K în diferite reacţii chimice omogene. Autorul analizează extinderea efectelor izotopice primare şi secundare ale reacţiilor simple la procese în stadii. Se arată şi perspectivele (deocamdată nu apropiate) ale cercetării suprafeţei active şi a stării mole-

culelor adsorbite pe centrii activi, prin folosirea efectului cinetic izotopic.

Ampla monografie a lui P. H. Freidlina și colaboratorii este consacrată transpoziției radicalilor în soluție. Deoarece pînă nu de mult era considerată imposibilă transpoziția radicalilor în soluții, iar în literatura de specialitate recentă, lucrările de sinteză care să se ocupe de această problemă sînt foarte puține, autorii prezintă pe larg problema pe baza datelor publicate în ultimul timp. Sînt expuse date în legătură cu transpozițiile radicalilor: cu migrarea hidrogenului (migrarea 1,2 și migrarea la un atom mai îndepărtat, care are o valență liberă), cu migrarea clorului (migrarea 1,2 și migrarea intramoleculară), cu migrarea grupelor arilice (migrarea 1,2 și migrarea de la carbon la oxigen) și, în final, cu migrarea grupelor alchilice. Se trag concluziile generale, stabilind că rolul principal dintre diverșii factori care determină transpoziția radicalilor în soluție revine posibilității de transpoziție a unui radical mai puțin stabil în unul mai stabil (în condițiile date), precum și capacității de transfer al lanțului de către substanța care reacționează cu radicalul, stabilizîndu-l.

Cromatografia de gaze fiind una dintre metodele cele mai perfecționate de analiză a substanțelor organice a constituit obiectul unui articol semnat de M. S. Vigdergauz și a cărui traducere este redată în acest număr al Analelor. Lucrarea este consacrată analizei amestecurilor complexe, acordîndu-se o importanță deosebită analizei hidrocarburilor lichide în diferite produse naturale. Bazat pe o bogată documentație, autorul expune problema identificării vîrfurilor cromatografice (complicată mult din cauza absenței unor substanțe individuale pure), folosind diferitele relații ce există între caracteristicile de eluare a componentelor, precum și alte proprietăți ale acestora. În acest scop s-au folosit separarea pe site moleculare și spectrometria în infraroșu sau de masă. În lucrare sînt expuse pe larg schemele de separare a amestecurilor organice complexe, insistînd asupra analizelor hidrocarburilor C_5 și a celor inferioare, asupra hidrocarburilor aromatice și asupra celor nesaturate. Se arată avantajul folosirii cromatografiei de gaze pentru analiza unor amestecuri complexe, a căror compoziție în trecut nu se putea studia.

În domeniul chimiei tehnologice, este publicat articolul lui I. L. Rozenfeld și colaboratorii, referitor la influența compoziției, structurii și proprietăților fizico-chimice ale inhibitorilor volatili asupra capacității lor de a frîna procesul de coroziune. Sînt expuse proprietățile protectoare ale aminelor și amidelor aromatice, precum și ale sărurilor aminelor și studii în legătură cu influența tensiunii de vapori a inhibitorului volatil și a *p*H-ului soluției lui apoase asupra proprietăților protectoare. Sînt expuse și considerații cu privire la structura unor inhibitori și mecanismul acțiunii lor de protecție, legat de particularitatea condițiilor structurale la adsorbție.

Abordînd diverse ramuri ale chimiei, publicația interesează un număr larg de cititori, cărora li se oferă un material documentar de înalt nivel științific.

JURNAL NEORGANICESKOI HIMII, 7, nr. 1, 1962

D. I. Reabcikov, A. N. Ermakov, D. K. Beliaeva, I. N. Marov, Io Ke-min: **Utilizarea schimbului ionic la studiul formării de complecși ai zirconiului și hafniului cu ionul sulfat**

Aplicînd metoda schimbului ionic, s-a studiat formarea de complecși ai zirconiului și hafniului cu ionii sulfat în soluție de acid percloric, la o aciditate de $[H^+] = 2{,}33$ mol/l.

Variind concentrația în acid sulfuric pînă la 0,1 mol/l, s-a constatat că zirconiul formează în aceste condiții trei complecși, pentru care raportul $Zr : H_2SO_4 = 1:1$; $1:2$ și $1:3$, iar hafniul formează doi complecși, corespunzători raportului $Hf : H_2SO_4 = 1:1$ și $1:2$. S-au calculat constantele de echilibru ale reacțiilor de complexare.

Complecșii de tipul $Me(SO_4)^{2+}$ nu sînt reținuți de cationitul KU-2.

L. G. Berg, M. T. Saibova: **Despre deshidratarea termică a $MgSO_4 \cdot 7H_2O$**

Autorii au studiat deshidratarea termică a $MgSO_4.7H_2O$ pe baza termogramei și a înregistrării concomitente a cantității de vapori degajați. În cursul deshidratării se formează următorii hidrați inferiori: $MgSO_4.6H_2O$ (la 55—58°C), $MgSO_4.4H_2O$ (la 105—110°C), $MgSO_4.3H_2O$ (la 125°C), $MgSO_4.2H_2O$ (la 135—145°C) și $MgSO_4.H_2O$ (la 185—195°C). $MgSO_4$ anhidru se obține la 320—340°C.

Hidrații cu 1,5 și 5/4 H_2O, descriși de van't Hoff, n-au fost puși în evidență.

N. M. Dombrovski: **Despre reacția de formare a fosfatului trisodic la deshidratarea termică a fosfatului mono- și disodic**

S-au studiat condițiile de formare a fosfatului trisodic la încălzirea unui amestec anhidru de fosfat mono- și disodic cu compoziția $5\,Na_2O.\,3P_2O_5$, folosind metoda termică diferențială, metoda roentgenografică, cromatografică și analitică.

Transformarea amestecului anhidru de fosfat mono- și disodic în fosfat trisodic are loc cu formarea unor produși intermediari, între care predomină pirofosfatul di- și tetrasodic. Fosfatul trisodic se formează din acești produși intermediari, viteza maximă de formare fiind la 290—310°C. Pentru transformarea rapidă a amestecului de fosfat mono- și disodic în fosfat trisodic, temperatura trebuie menținută între 300 și 400°C.

G. S. Savcenko, I. V. Tananaev, A. N. Volodina: **Studiul reacției dintre ionii de galiu și acidul etilendiamintetraacetic și sărurile sale în soluție**

Folosind metoda de analiză fizico-chimică, s-a studiat reacția dintre ionii de galiu ($GaCl_3$) și acidul etilendiamintetraacetic (H_4Y), precum și a sărurilor sale: NaH_3Y, Na_2H_2Y, Na_3HY și Na_4Y. S-au făcut determinări de *p*H, de conductibilități echivalente și călduri de amestecare a soluțiilor.

Este descris procesul de formare a ionilor complecși [GaY], a acidului complex H[GaY] cu gradul de disociere $1{,}8.10^{-2}$ și a ionului hidroxosării $[GaY(OH)]^{2-}$.

N. N. Kurnakov, M. I. Troneva: **Studiul sistemului titan—crom—carbon pînă la un conținut de 20% crom și 1% carbon**

S-a studiat sistemul ternar Ti-Cr-C pînă la un conținut de 20% Cr și 1% C, folosindu-se metoda de analiză termică, roentgenografică, determinări de duritate și de microstructuri. Analiza termică a aliajelor de titan cu 0,5% C și 0—18% Cr arată că carbonul din sistemul ternar Ti-Cr-C ridică temperatura de transformare eutectoidă. S-au stabilit secțiunile izoterme ale aliajelor cu un conținut pînă la 20% Cr și 1% C, la temperaturile de 1100 și 600°C. S-a pus în evidență formarea carburii de titan, TiC.

E. A. Ghiunner: **Studiul refractometric al reacțiilor care au loc cu formare de precipitat**

Se analizează posibilitatea folosirii metodei variațiilor continue pentru studiul refractometric al reacțiilor de precipitare în soluții apoase de săruri. Autorul stabilește pe cale teoretică că punctele care se abat de la izotermele variației indicelui de refracție în funcție de aditivitate corespund punctelor de echivalență ale reacțiilor de precipitare atunci cînd concentrațiile ionilor reactanți în soluțiile inițiale sînt egale. La formarea unui produs greu solubil, punctele care se abat de la curbă corespund cu cele de echivalență chiar și atunci cînd concentrațiile inițiale ale ionilor reactanți nu sînt egale.

Considerentele teoretice expuse au fost verificate la opt reacții de precipitare.

JURNAL STRUKTURNOI HIMII, 3, nr. 4, 1962

K. P. Mișcenko, N. P. Dîmarcink: **Cu privire la starea apei în soluțiile de electroliți puternici**

Pe exemplul comparării căldurilor integrale de interacțiune a celulozei de bumbac standard cu apa pură și cu soluții apoase de electroliți puternici de diverse concentrații la 25°C, autorii arată că și în acest caz influența electroliților prezintă maxime pronunțate, corespunzătoare solvatării complete. Aceste constatări determină considerarea electroliților puternici ușor solubili (în domeniul concentrațiilor unde există apă «liberă» sau în absența ei) ca sisteme foarte diferite din punctul de vedere al naturii și structurii lor.

E. I. Vainștein, Iu. F. Kapelev: **Despre unele rezultate ale studiului roentgenospectral al complecșilor aromatici ai elementelor de tranziție**

Autorii au efectuat un studiu teoretic și experimental al structurii spectrelor roentgenografice K de absorbție a cromului, fierului, cobaltului, nichelului, titanului și manganului în dibenzencrom și într-o serie de derivați

bisciclopentadienilici. Datele de calcul al acestor spectre au servit la studiul repartiţiei densităţii electronice în molecule şi la determinarea sarcinii pe atomul central pentru crom în dibenzencrom, fier în ferocen şi fericiniu şi mangan în manganocen; aceste valori coincid cu cele calculate în mod teoretic prin metoda orbitelor moleculare.

Z. I. Grigorovici, O. Ia. Samoilov: **Stabilizarea structurii apei cu molecule de neelectrolit şi solubilitatea**

Autorii au studiat influenţa stabilizării structurii apei asupra hidratării ionilor în soluţii apoase. S-a urmărit acţiunea adaosurilor de alcool metilic, etilic şi eter dietilic asupra solubilităţii clorurii şi sulfatului de prazeodim în apă. Experienţele au arătat că adaosurile de neelectrolit, care stabilizează structura apei, duc într-adevăr la micşorarea solubilităţii sărurilor respective.

E. S. Leht, O. Ia. Samoilov: **Despre interacţiunea ionilor în soluţii apoase cu moleculele de apă învecinate**

La studiul soluţiilor apoase de electroliţi este deosebit de importantă cunoaşterea legii de interacţiune a ionilor cu moleculele de apă învecinate, în speţă a variaţiei energiei de interacţiune în funcţie de distanţa dintre aceste particule. În lucrarea de faţă, autorii examinează valorile potenţialului moleculelor de apă aparţinînd primului strat de coordinaţie a ionului.

USPEHI HIMII, 31, nr. 8 şi 9, 1962

G. A. Balueva, S. T. Ioffe: **Combinaţiile organice ale beriliului, calciului, stronţiului şi bariului**

Autorii prezintă o scurtă trecere în revistă a compuşilor organici ai beriliului, calciului, stronţiului şi bariului, puţin trataţi în literatura de specialitate. Se examinează numai compuşi în care există legătura carbon-metal şi nu se iau în considerare sărurile acizilor organici, alcoolaţii metalelor şi numeroase combinaţii complexe. Fiecare capitol al monografiei prezintă metodele de obţinere, proprietăţile fizico-chimice şi domeniile de utilizare a acestor compuşi organometalici.

I. P. Alimarin, F. P. Sudakov, B. G. Golovkin: **Utilizarea *N*-benzoilfenilhidroxilaminei în chimia analitică**

Se prezintă metodele de obţinere şi unele proprietăţi fizico-chimice ale *N*-benzoilfenilhidroxilaminei, un nou reactiv, analog cupferonului, utilizat în chimia analitică. Această substanţă se deosebeşte favorabil de cupferon prin stabilitatea sa ridicată la acţiunea luminii şi căldurii. Se descrie utilizarea *N*-benzoilfenilhidroxilaminei la determinarea gravimetrică a elementelor prin metode gravimetrice, fotometrice şi titrimetrice, precum şi la separarea analitică a elementelor prin precipitare şi extracţie.

G. S. Kolesnikov, Ţen Hanmin: **Copolimeri grefaţi**

Lucrarea constituie o monografie consacrată copolimerilor grefaţi. Se discută copolimerii grefaţi carbocatenari şi metodele de grefare prin polimerizare radicalică (reacţia transferului de lanţ, metoda centrilor activi, iniţiatori ai polimerizării, copolimerizarea la dublele legături ale macromoleculei) şi prin polimerizare ionică (cationică şi anionică). Se prezintă, de asemenea, copolimerii grefaţi carboheterocatenari, heterocatenari şi heterocarbocatenari.

N. G. Polianski: **Situaţia actuală a catalizei prin schimb de ioni**

În introducere se precizează noţiunea de cataliză prin schimb de ioni şi terminologia acesteia şi în continuare se prezintă o serie de utilizări ale ioniţilor drept catalizatori în reacţiile de hidratare, hidroliză, esterificare, deshidratare, alchilare, polimerizare şi condensare, precum şi într-o serie de reacţii mai specifice (ciclizare, transpoziţie, ediţie, decarboxilare şi saponificare, oxidare, nitrare, deschiderea ciclurilor, polimerizare, hidroliza proteinelor etc.). Autorii arată că, prin micşorarea preţului de cost şi mărirea stabilităţii ioniţilor la acţiunea agenţilor fizico-chimici, procedeul catalizei prin schimb de ioni va putea fi introdus cu succes într-o serie întreagă de ramuri industriale.

TVETNÎE METALLÎ, nr. 9, 1962

A. I. Levin, M. I. Nomberg: **Despre densitatea de curent optimă în cazul rafinării electrolitice a cuprului**

S-a studiat electrorafinarea cuprului la densităţi de curent mai ridicate (pînă la 260 A/m²). S-a constatat că mărirea densităţii de curent este avantajoasă, în special în cazul folosirii unor celule de electroliză de capacitate mărită. S-a stabilit că mărirea densităţii de curent nu influenţează negativ asupra calităţii depunerii electrolitice, cu condiţia folosirii unui electrolit adecvat.

A. K. Evdokimova, K. I. Matveev: **Relativ la folosirea reducătorilor în stare gazoasă pentru trecerea sulfatului de zinc în oxid**

Rezultatele cercetărilor şi ale studiului termodinamic asupra descompunerii sulfatului de zinc în prezenţa gazului de generator şi a gazului metan au dovedit că utilizarea reducătorilor gazoşi la temperaturi de ordinul 800—850°C este neavantajoasă, deoarece duce la obţinerea unui oxid de zinc colorat în galben, impurificat cu sulfură de zinc.

VÎSOKOMOLEKULEARNÎE SOEDINENIA, nr, 7 şi 8, 1962

I. A. Poddubnîi, E. G. Erenburg: **Studiul ramificării polimerilor izoprenului cu structură regulată**

Gradul de ramificare a macromoleculelor poliizoprenului a fost determinat pe baza metodei viscozităţilor caracteristice, determinate într-un solvent ideal.

Astfel s-a determinat gradul de ramificare a unui poliizopren cu un conţinut de 85% unităţi structurale cis, obţinut prin polimerizare cu catalizatori complecşi şi de litiu.

Pe baza studiului efectuat s-au dedus următoarele ecuaţii pentru greutăţile moleculare ale polimerilor în funcţie de viscozitatea lor caracteristică în benzen:

a) pentru polimeri obţinuţi cu catalizator complex: $[\eta] = 1{,}12 \cdot 10^{-4} M^{0{,}78}$;

b) pentru cei obţinuţi cu catalizatori de litiu: $[\eta] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}78}$.

B. N. Dinsburg, B. A. Safrai, N. K. Baramboim: **Modificarea cauciucurilor butadien-stirenice cu răşini fenol-formaldehidice**

Studiind procesul de modificare a cauciucurilor butadien-stirenice cu răşini fenol-formaldehidice, autorii au stabilit că rezultate optime se obţin numai printr-o amestecare mecanică a polimerului cu policondensatul, combinată cu procesul de întărire a acestuia din urmă.

Efectul modificării cauciucurilor nepolare cu aceste răşini se poate explica, după cum au dovedit cercetările efectuate, mai ales prin formarea de legături chimice între macromoleculele cauciucului şi particulele răşinii fenolice.

S. G. Liubeţki, V. V. Mazurek: **Cinetica polimerizării eterogene a etilenei**

În această lucrare se aprofundează mecanismul procesului de polimerizare eterogenă a etilenei, autorii propunînd pe această bază ecuaţia cinetică pentru acest proces.

Relaţia dedusă are următoarea formă:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{K_2}{K_3}[M]\sqrt{K_a^2 [J]_0^{4/3} (1-e^{-K_1 t})^{4/3} + 2K_1 K_3 [J]_0\ e^{-K_1 t}}$$

în care K_1, K_2 şi K_3 reprezintă constantele de viteză pentru iniţierea, propagarea şi respectiv întreruperea lanţului, în timp ce K_a reprezintă constanta de viteză pentru trecerea radicalului intermediar din faza gazoasă în cea solidă. $[J]_0$ reprezintă concentraţia iniţială a iniţiatorului.

Verificarea acestei ecuaţii a arătat că datele experimentale concordă bine cu aceasta.

E. B. Milovskaia, P. I. Dolgopolskaia: **Rolul aminelor la polimerizare sub acţiunea catalizatorilor de tip Ziegler**

Combinaţiile care conţin atomi cu o pereche de electroni neparticipanţi (azot, oxigen, sulf) exercită o influenţă importantă atît asupra cineticii procesului de polimerizare cît şi asupra greutăţii moleculare a polimerului obţinut cu ajutorul catalizatorilor Ziegler.

Studiind cauza acestei comportări a catalizatorului amintit, autorii au determinat repartiţia agentului nou introdus — în cazul acesta trietilamina — între componentele catalizatorului în absenţa monomerului.

Drept componente ale catalizatorului au fost luate triclorura de titan şi clorura de dietilaluminiu, cu care, după cum se ştie, amina amintită poate forma combinaţii complexe.

În urma acestui studiu s-a dovedit că trietilamina se combină preferenţial cu compusul de aluminiu, care se găseşte în soluţii, acest fapt constituind una dintre cauzele creşterii greutăţii moleculare a polimerului în aceste condiţii.

A. F. Nikolaev, S. N. Uşakov, L. P. Vişneveţkaia, N. A. Voronova, E. I. Rodina: **Copolimerizarea acetatului de vinil cu vinilftalimida**

Studiind condiţiile de obţinere a copolimerilor acetatului de vinil cu vinilftalimida în bloc şi în soluţie în prezenţa peroxidului de benzoil la diferite temperaturi, autorii au calculat totodată constantele de copolimerizare pentru ambii monomeri. Valorile obţinute ($r_1 = 0{,}07$ pentru acetatul de vinil şi $r_2 = 2{,}4$ pentru vinilftalimidă) au arătat că, în această reacţie, componenta mai activă este vinilftalimida.

Valorile pentru activitatea specifică şi polaritatea vinilftalimidei au fost determinate cu ajutorul metodei lui Price.

G. S. Kolesnikov, S. L. Davîdova, N. V. Klimentova: **Polimerizarea şi copolimerizarea derivaţilor acrilici şi metacrilici cu conţinut de germaniu**

S-au sintetizat şase noi derivaţi acrilici şi metacrilici ai germaniului, şi anume: metacrililtributilgermaniul, metacrililtrifenilgermaniul, metacrililtriciclohexilgermaniul, acrililtrietilgermaniul, acrililtributilgermaniul şi acrililtrifenilgermaniul, studiindu-se atît procesul lor de polimerizare cît şi copolimerizarea cu stiren şi metilmetacrilat. La aprofundarea copolimerizării metacrililtrietilgermaniului cu stirenul s-au determinat activităţile lor relative. Astfel, pentru primul monomer s-a stabilit valoarea de $0{,}93 \pm 0{,}08$, iar pentru cel de-al doilea $1{,}05 \pm 1{,}02$.

Procesele de polimerizare şi copolimerizare amintite au fost efectuate în atmosferă de azot şi în prezenţa azoizobutironitrilului.

S. G. Maţoian, G. M. Pogosian, R. K. Skripnikova: **Polimerizarea ciclică a hepta-1,6-dienelor 4-substituite în prezenţa iniţiatorilor radicalici**

Autorii au studiat polimerizarea în prezenţa unor iniţiatori radicalici ai următorilor monomeri: esterul dialilmalonic, esterul dialilacetoacetic, acidul dialilacetic şi α,α-dialilacetona. Aceşti polimeri au fost caracterizaţi din punctul de vedere al proprietăţilor lor fizico-chimice, dovedindu-se totodată că aceste reacţii de polimerizare decurg după un mecanism ciclic, cu formare de nuclee ciclohexanice în lanţul principal.

Este interesant de remarcat că la încălzirea acidului polidialilacetic la 300°C are loc o decarboxilare, formîndu-se în acest caz un polimer solubil în benzen, polihexahidrobenzilul. Structura acestuia din urmă a fost confirmată de spectrul în infraroşu al polimerului.

A. L. Klebanski, K. K. Cevîcealova, E. M. Efremova: **Condiţiile de formare şi structura dimerilor la polimerizarea în bloc a cloroprenului**

La polimerizarea în bloc a cloroprenului, sub influenţa unor iniţiatori ca peroxizii sau tetraalchiltiuramdisulfura, se formează, pe lîngă polimerii obişnuiţi cu greutate moleculară mare, şi o cantitate oarecare de dimeri.

Studiind influenţa unei serii de factori asupra formării acestor dimeri la 50—55°C, autorii au stabilit că viteza de formare a acestora cît şi cantitatea lor cresc cu temperatura şi gradul de polimerizare.

Cantitatea principală a dimerului astfel obţinut constă din 1,5-diclorciclooctа-1,5-dienă, a cărei structură a fost stabilită prin oxidare şi ozonoliză.

A. A. Berlin, Z. V. Popova, D. M. Ianovski: **Influenţa polimerilor cu legături conjugate asupra stabilităţii polivinilclorurii**

Obiectul acestei lucrări constă în studiul influenţei unor macromolecule cu legături duble conjugate, ca, de exemplu, polifenilvinilena, copolimerul obţinut din fenilacetilenă şi *p*-dietinilbenzenul şi polivinilclorura dehidroclorurată pe cale termică, asupra stabilităţii unor suspensii de polivinilclorură.

S-a putut astfel stabili că polimerii cu legături duble conjugate sînt inhibitori eficace ai procesului de dehidroclorurare termică a polivinilclorurii.

Polifenilvinilena, care reprezintă inhibitorul cu cea mai mare eficacitate, nu este însă un stabilizator contra acţiunii luminii.

În articol se redau, de asemenea, metodele de sinteză a inhibitorilor amintiţi.

KINETIKA I KATALIZ, 3, nr. 4, 1962

A. L. Rozental: **Analiza cinetică a proceselor chimice de interacţiune a gazelor cu corpurile solide în stratul fluidizat**

Se expune o metodă de calcul al cineticii de interacţiune chimică a gazelor cu corpurile solide în stratul fluidizat în condiţiile unui reactor model. Calculul este efectuat pe baza ecuaţiei cineticii procesului pe o singură particulă şi a ecuaţiilor de mişcare a particulelor şi gazului în strat. Se discută problema studiului cineticii reacţiilor topochimice şi catalitice în cazul unei variaţii rapide a compoziţiei gazului în jurul particulei.

B. V. Erofeev, R. I. Belskaia: **Despre o metodă experimentală de dehidrogenare a alcoolului izopropilic pe catalizator în strat fluidizat**

S-a elaborat o metodă de laborator pentru dehidrogenarea alcoolului izopropilic pe strat fluidizat de catalizator. Cercetările au arătat că micşorarea randamentului de acetonă în diferite condiţii de lucru ale catalizatorului este determinată de antrenarea acestuia din zona de fluidizare şi depunerea lui pe porţiunile mai reci ale reactorului, unde se produce reacţia inversă. Prin eliminarea antrenării catalizatorului se obţine un randament de acetonă, corespunzător practic reacţiei de echilibru: $CH_3CH(OH)CH_3 \rightleftarrows CH_3COCH_3 + H_2$.

A. M. Rubinştein, A. L. Kliaciko-Gurvici: **Metode simple şi rapide de determinare a mărimii suprafeţei catalizatorilor**

În lucrare se descriu principiile, aparatura şi modul de lucru la două procedee simple şi rapide pentru determinarea mărimii suprafeţei catalizatorilor — metoda dinamică şi metoda adsorbţiei aerului la temperatura azotului lichid. Autorii menţionează că ambele metode sînt perfect accesibile oricărui laborator, putînd fi recomandate pentru determinări de serie.

HIMIIA I TEHNOLOGHIIA TOPLIV MASEL nr. 7, 1962

N. R. Bursian, G. N. Maslianski: **Hidropurificarea prealabilă a materiei prime pentru procesul de reformare catalitică**

Autorii prezintă două metode de hidropurificare a materiei prime pentru procesul de reformare catalitică. Ca materie primă s-a folosit o fracţiune de benzină de distilare primară conţinînd 0,26% sulf. S-au experimentat procedeele «în flux» şi cu circulaţia gazului. În condiţii de lucru optime, primul procedeu permite micşorarea conţinutului de sulf la 0,007%, iar al doilea — la 0,004%. S-a urmărit de asemenea comportarea catalizatorului alumino-cobalto-molibdenic în acest proces.

B. S. Krincikov, L. A. Serafimov, S. V. Lvov: **Despre extracţia acizilor organici prin metoda extracţiei cu lichid**

Se demonstrează experimental şi prin calcul că procesul de extracţie a unui amestec de mai mulţi componenţi este determinat de componentul cel mai greu extractibil. Autorii propun o nouă metodă de cercetare şi calcul al procesului de extracţie a amestecurilor cu mai mulţi componenţi pe baza componentului determinant. Se prezintă datele experimentale obţinute la extracţia amestecului de acid formic — acid acetic — apă cu ciclohexanonă (75%) şi un adaos de 25% cumen (ca antidizolvant pentru apă).

S. A. Kaganov, M. H. Levinter, M. I. Medvedeva: **Cinetica de cocsificare a asfaltenelor**

Autorii au studiat detaliat cinetica reacţiei de cocsificare a asfaltenelor, stabilind intensităţile diferitelor faze ale procesului. S-a constatat că formarea carboidelor din asfaltene în timpul cocsificării reprezintă un proces paralel-succesiv, în care alături de reacţiile chimice are loc şi o evaporare. Procesul de formare a carboidelor este determinat de reacţia de scindare primară cu formarea produşilor macromoleculari.

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 35, nr. 8, august 1962

Ca și alte numere ale buletinului Societății de chimie din Japonia, și volumul prezentat conține numeroase articole, note și scurte comunicări privind lucrări originale de chimie generală și chimie fizică, chimie analitică, chimie anorganică, chimie organică și chimie biologică ale cercetătorilor japonezi.

H. Tagawa și H. Sugawa au examinat **« Cinetica de formare a carburii de calciu într-o reacție solid-solid »** între oxidul de calciu și carbon, folosindu-se în acest scop de o balanță termică, în domeniul de temperatură 1 600—1 800°C și la 50, 100 și 200 mm col. Hg presiune de oxid de carbon. Curbele vitezei de reacție în funcție de timp sînt parabolice în toate experiențele efectuate, și reacția urmează cinetici parabolice. Pe de altă parte, descompunerea carburii de calciu ca o reacție în succesiune are loc la suprafață și este descrisă ca o reacție de ordinul zero. Deoarece viteza de reacție este puternic influențată de presiunea oxidului de carbon, se consideră că viteza reacției este determinată atît de procesul de difuziune a gazului prin stratul de produs, cît și de acela al solidelor în solid și stratul de produs.

Osamu Ohashi, împreună cu cinci colaboratori, publică o foarte interesantă cercetare asupra **«Rezonanței magnetice protonice a unor derivați de aminoborani »**. Cercetările s-au efectuat la temperatura camerei, folosindu-se un spectrometru RMN la 40 Mc. S-a evaluat contribuția semnalelor observate, a deplasărilor chimice și a constantelor de cuplare ale spinului. Mărimea transferului de electroni de la azot la bor în aminoborani este cu puțin mai mare decît la borazoli.

Toyosaburo Takenchi și colaboratorii au cercetat **« Activitățile catalitice ale aliajelor Cu-Ni pentru reacții de hidrogenare »**, folosind aliaje granulate și masive. Au examinat adsorbția hidrogenului pe aliaje granulate, înregistrînd căldura de adsorbție și cantitatea adsorbită; rezultatele au fost comparate cu activitățile aliajelor. Activitățile aliajelor masive pot fi interpretate cu teoria lui Dowden, iar ale celor granulate, după concentrația nichelului pe suprafața catalizatorului. S-a ajuns la concluzia că procentul de hidrogen adsorbit, căldura de adsorbție și activitatea catalitică a aliajului granulat depind de concentrația nichelului de la suprafață.

Nobuyuki Ashikari și colaboratorii publică **« Polimerizarea izoprenului cu catalizator tetraalchil-staniu și tetraclorură de titan »**. Autorii studiază polimerizarea izoprenului cu un sistem catalitic relativ simplu, alcătuit din două componente, tetraalchil-staniu și tetraclorură de titan, pentru a obține date fundamentale înainte de a trata un sistem mai complicat. Ei arată că sistemul catalitic are caracter anionic sau cationic, după cum există un exces de $TiCl_4$ sau SnR_4. Dacă se folosește SnR_4 drept componentă catalitică, caracterul complexului format depinde nu numai de compoziția catalizatorului, ci și de timpul de îmbătrînire, deoarece reacția între SnR_4 și $TiCl_4$ este mai lentă decît reacția cunoscută între $AlCl_3$ și $TiCl_4$.

Hiroshi Awaya cercetează **« Colorarea soluțiilor de sodă caustică produse în procesul fabricării sodei amoniacale »**. El găsește că aceasta se datorește prezenței cromatului în laptele de var folosit la caustificare. Existența cromatului nu imprimă numai culoarea galbenă a produsului, ci are și o influență nedorită asupra calității viscozei fabricate, care folosește această sodă caustică. Îndepărtarea culorii galbene poate fi efectuată cu un agent reducător sau prin tratare cu un schimbător anionic (aceasta însă cu riscul de corodare de către leșia caustică).

Kiyoyuki Yamada studiază **« Reducerea pironelor cu hidruri metalice complexe »**. El stabilește că în cazul α-pironei, în general, are loc o hidrogenoliză a legăturii 1,6 din ciclu; în benzo-α-piron se produce o reducere a dublei legături carbon-carbon și a grupei cetonice. Se discută efectele substituenților asupra reactivității α-pironei.

Michitaka Invue se ocupă cu cercetări asupra substanței **« glumamicina, un nou antibiotic »**. În unul dintre articole, autorul prezintă **« Izolarea și identificarea aminoacizilor constituenți ai glumamicinei »**. Ca aminoacid acidic a obținut acidul α(*L*),β-metilaspartic, pe lîngă acidul *L*-aspartic. Acidul *D*-pipecolic este un aminoacid neutru care se leagă de *L*-valină, glicină și *L*-prolină; ca aminoacid bazic a obținut acidul α, β-diamino-*n*-butiric.

În alt articol, autorul prezintă **« acidul gras, un constituent al antibioticului »**. El a efectuat cercetările sale pe partea solubilă în eter a hidrolizatului de glumamicină. După purificare prin distilare a acestei substanțe uleioase, distilatul obținut are compoziția unui acid gras nesaturat de formula $C_{13}H_{24}O_2$. El este optic activ și prin oxidare cu ozon dă un acid gras saturat optic activ, de compoziție $C_{10}H_{20}O_2$ și acid malonic, de unde se trage concluzia că acidul gras constituent al glumamicinei corespunde acidului 3-izotridecenoic.

Foarte interesante sînt notele și scurtele comunicări publicate în revistă, ca de exemplu: **« Termodinamica ionizării acizilor benzoici substituiți »**, de R. K. Chaturredi și S. S. Katiyar, **« O rășină sintetică catalizînd racemizarea aminoacizilor »**, de K. Toi și colaboratorii, **« Spectrul de absorbție în infraroșu al carburii de bor »**, de H. Tagawa și S. Matsuda, **« Complecși de cobalt (II) cu baze Schiff's derivate de la aldehida salicilică și amine aromatice substituite în poziția orto »** de H. Nishikawa și S. Yamada.

JOURNAL OF THE INDIAN CHEMICAL SOCIETY, 39, nr. 8, august, 1962

Numărul prezentat al revistei Societății de chimie din India conține 18 articole și note din diferite ramuri ale chimiei.

În lucrarea lor despre **« Sarcina și stabilitatea coloizilor »**, B. P. Yadava și M. Yaseen se ocupă de « Efectul diluției asupra deplasării ionilor de clorură din soluri de Fe_2O_3. În acest scop au coagulat un sol de hidroxid feric de o anumită concentrație, adăugînd cantități variate de anioni de diferite valențe și au determinat potențiometric descreșterea contraionilor. Observații similare au fost efectuate cu același sol, diluat la jumătate și la a patra parte din concentrația lui respectivă. Au găsit că cantitatea de ioni de clorură deplasați din solul inițial este mai mare decît în cazul aceluiași sol diluat la jumătate din concentrația lui, cînd ambele soluri au fost coagulate cu o anumită cantitate de anioni de aceeași valență. Cantitatea de ioni de clorură deplasați din sol descrește la o diluție ulterioară a solului.

B. B. Panda și colaboratorii au studiat **« Conductanța clorurii de potasiu, clorurii de sodiu și bromurii de sodiu în amestecuri metanol-apă la 35°C »**. Ei au determinat conductanța echivalentă la concentrația zero și constantele de disociere, folosind metodele lui Fuoss și Kraus și aceea a lui Shedlovski; valorile obținute prin ambele metode sînt concordante. După aceea au calculat diametrul perechilor de ioni, după metodele lui Bjerrum și Stoke.

În lucrarea lor **«Derivați ai titanului cu compuși avînd liganzi bidentați »**, partea a VI-a: **« Derivați cu benzoilacetona »**, D. M. Puri și R. C. Mehrota arată că din reacția dintre tetraclorură și alchili de titan cu benzoilacetona (benz. ac.) rezultă produse similare celor obținute cu acetilacetonă. $TiCl_2$ (benz. ac.)$_2$ reacționează cu alcool în prezență de amoniac, dînd monomerul $Ti(OR)_2$ (benz. ac.)$_2$ care, la rîndul lui, reacționează cu HCl dînd derivatul diclorurat. Acest fapt, precum și alte proprietăți indică natura monomerică a $TiCl_2$ (benz. ac.)$_2$ — similar $TiCl_2$ (ac. ac.)$_2$.

În cadrul preocupărilor lor asupra cromonelor și flavonelor, M. V. Shah și Suresh Sethna publică articolul **«Clorometilarea unor cromone și flavone »**. De asemenea, trebuie menționate lucrările lui R. C. Mehrota și G. Srivastava, din domeniul derivaților organici ai borului: **« Sinteza unor ortoborați alifatici conținînd azot »** și **« Sinteza unor borați aromatici și aminele lor complexe »**; articolul semnat de V. S. Misra și R. S. Varma, din domeniul compușilor antituberculoși: **« Prepararea unor ariltiosemicarbazide și tiosemicarbazone »**, și cercetarea T. R. Seshadri și M. S. Sord asupra: **« Sintezei spondinei »**, o furanocumarină ce apare în natură etc.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 13.52.23 — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

MUSZAKI DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET 1883

FABRICA DE CERNELURI

produce :

ARTICOLE DE BIROU

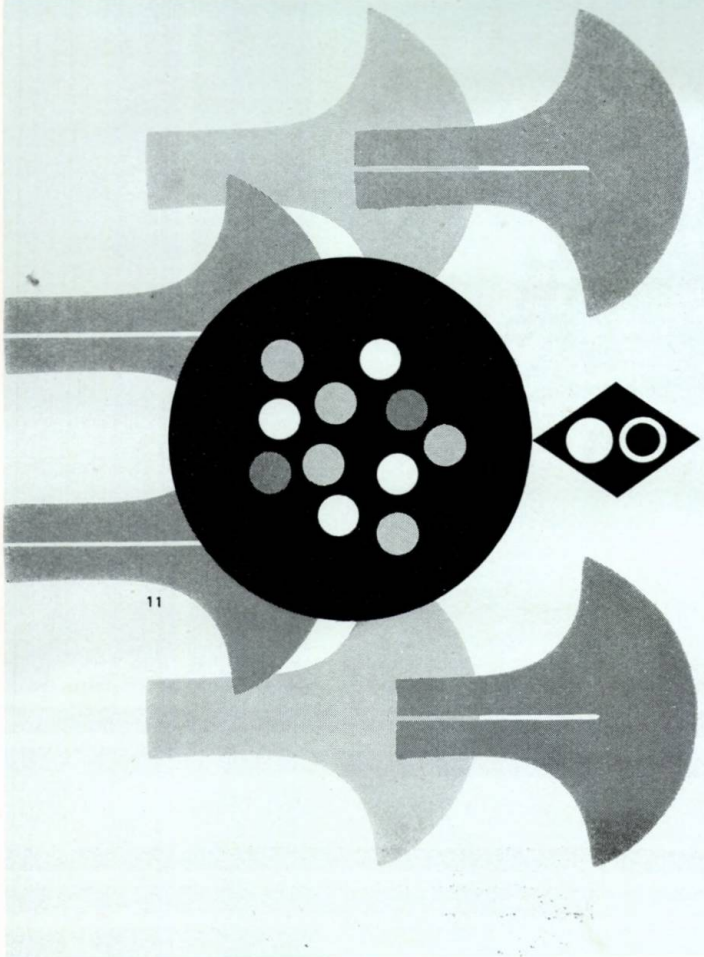
DIN

BUCUREȘTI

Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris — pentru stilou și documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru mașini de scris
Matrițe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roșie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tușiere și tușuri pentru ștampile
Tușuri pentru desen

ȘOSEAUA VIILOR NR. 85 TELEFON 23.88.20



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru cauciuc și
materiale plastice

VN3 - DUROSIL - CALSIL - AS7 - TEG - AKTIVATOR R

11

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

UZINELE CHIMICE TURDA

Produse anorganice

Sodă caustică – leşie şi solidă
Acid clorhidric tehnic
Acid clorhidric p.a.
Hipoclorit de sodiu

Produse organice

Insecticide (detoxan, hexacloran)
Cloroform tehnic
Toluen clorurat

Materiale plastice

Policlorură de vinil – suspensie, emulsie şi pastă

Viscoza

produce

Fire de mătase artificială după procedeul viscoză.

Caracteristici:

Denier (Tex)	100 (11)
	115 (13)
	150 (17)
	200 (22)
	300 (24)

Producția de fire mătase viscoză satisface cerințele industriei textile

ÎNTREPRINDEREA „VISCOZA" LUPENI

Fabrică de fire artificiale

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

livrează :

FENOL

calitate extra, utilizat ca materie primă la fabricarea relonului.

RĂȘINI FENOLICE

de tip novolac și rezol, precum și în soluție alcoolică pentru turnări în coji de bachelită.

PRAFURI DE PRESARE FENOLFORMALDEHIDICE

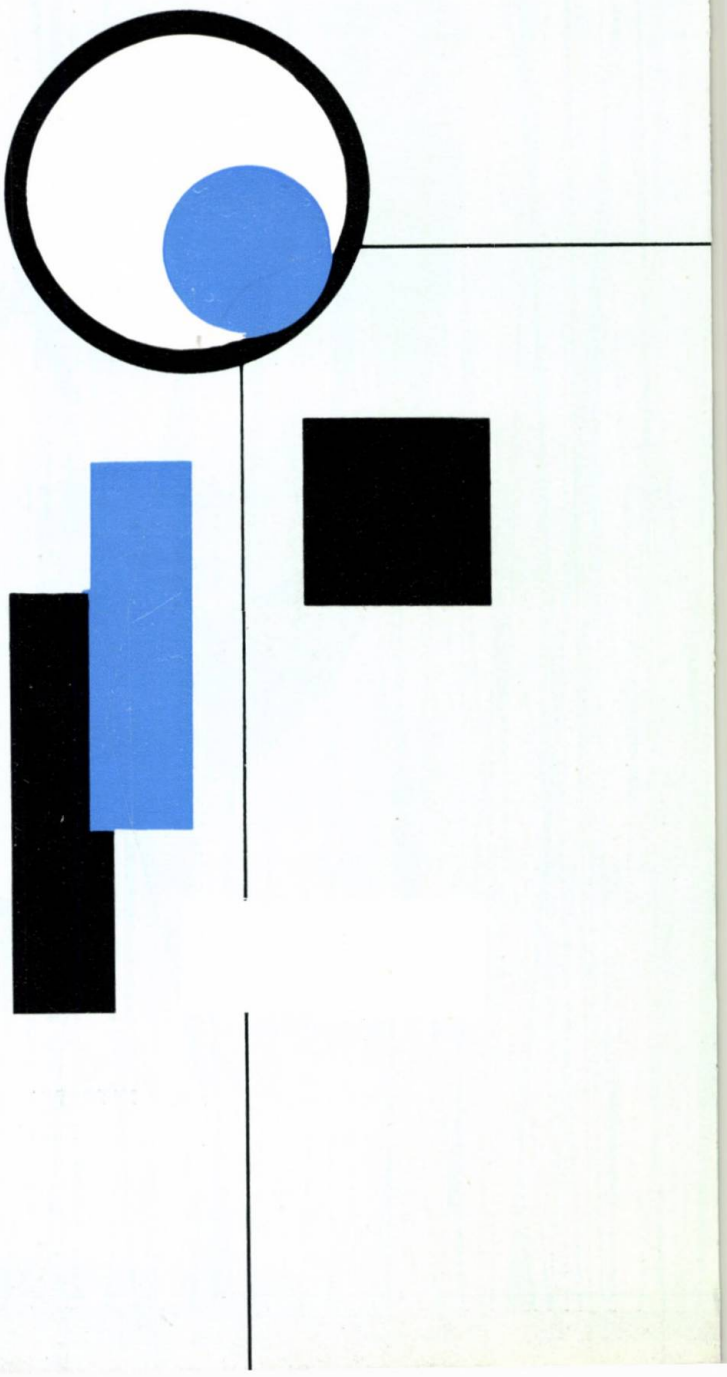
de uz general, de uz electrotehnic și în mod special pentru piese rezistente în condițiile de climă tropicală. Prafurile de presare se pot livra într-o gamă largă de culori: roșu, negru, maro, verde, albastru etc.

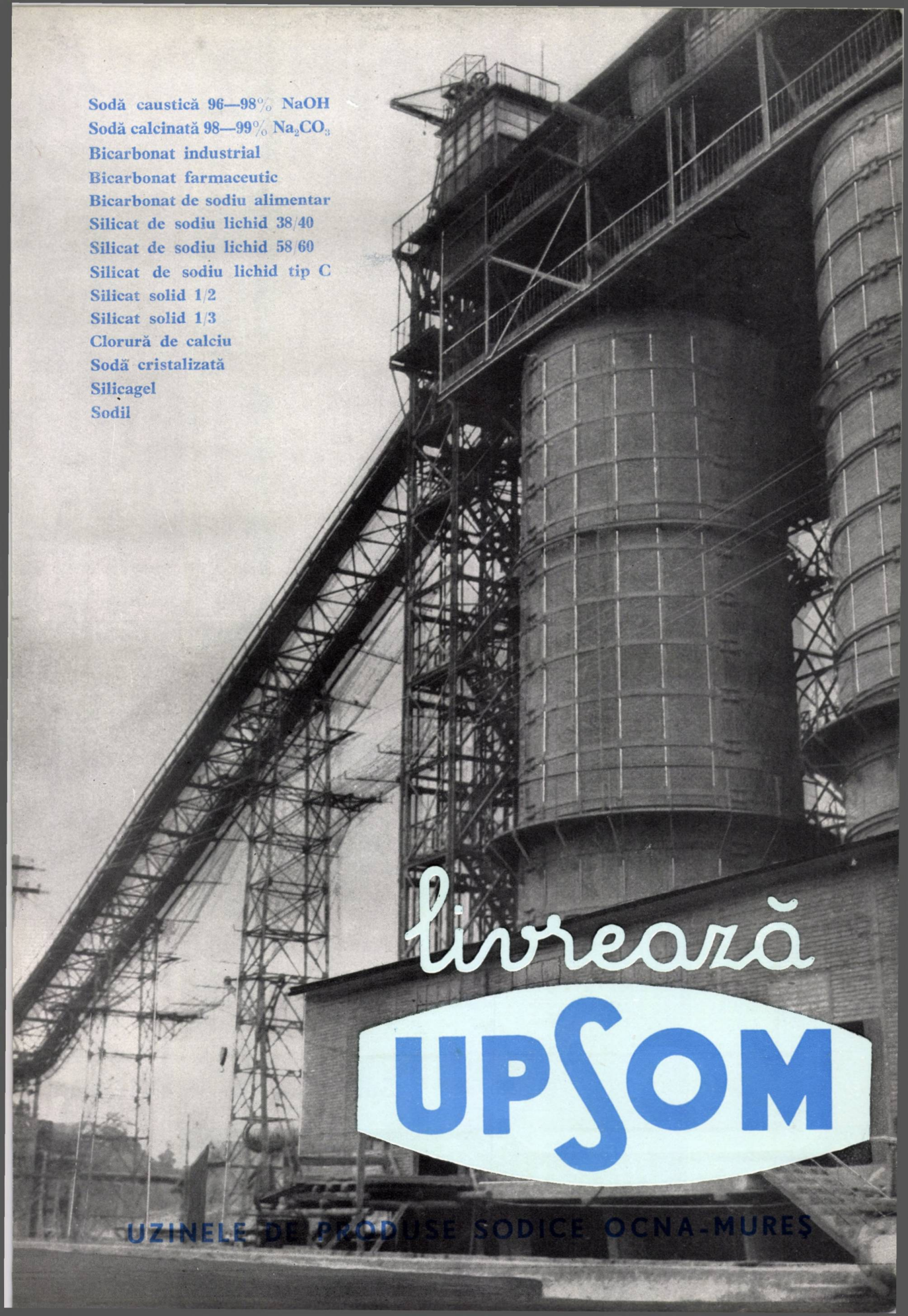
NITROBENZEN

și alte produse intermediare pentru industria de coloranți și medicamente.

CELULOID

în plăci de toate dimensiunile în culori variate, precum și marmorat, placat, sidefat etc.




Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM
UZINELE DE PRODUSE SODICE OCNA-MUREȘ

ZLATNA

Uzina chimico-metalurgică

ZLATNA

produce

Azotat de argint chimic pur

Etilxantogenat de sodiu

Sulfat de cupru cristalizat

Colorom
CODLEA

COLORANTI PENTRU INDUSTRIA TEXTILA SI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICA, PRODUSE AJUTATOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLORCOM

CODLEA

fenol

Pentru industria materialel plastice, fabricarea fibrelor ar ficiale, sinteza coloranţilor semifabricatelor.

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETI

ŞI PRODUSE PETROCHIMICE

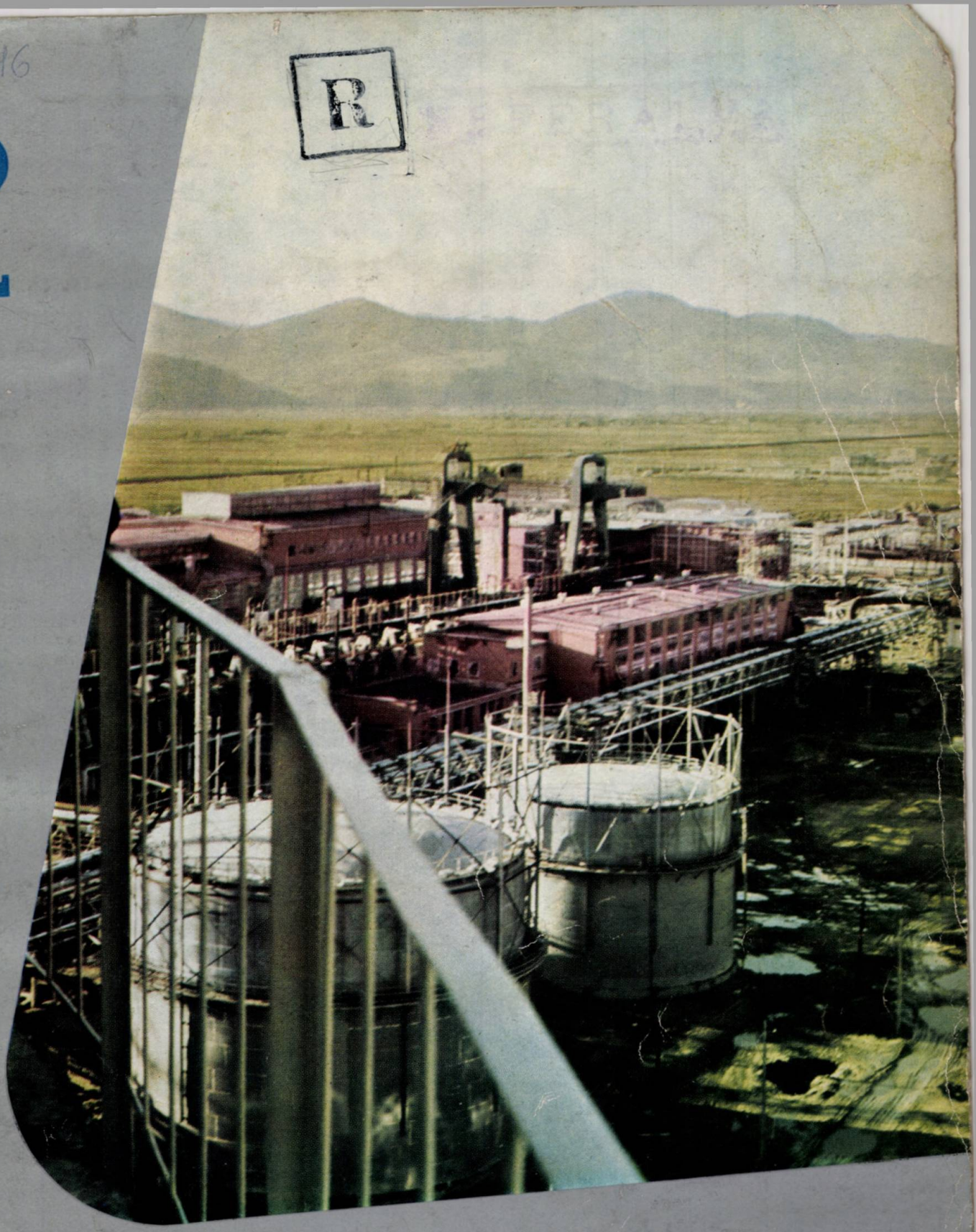
ONEŞT

acetona

Solvent în industria lacur şi vopselelor, pentru fabrica peliculelor cinematografice mătăsii artificiale, a sticlei o nice şi a substanţelor orga

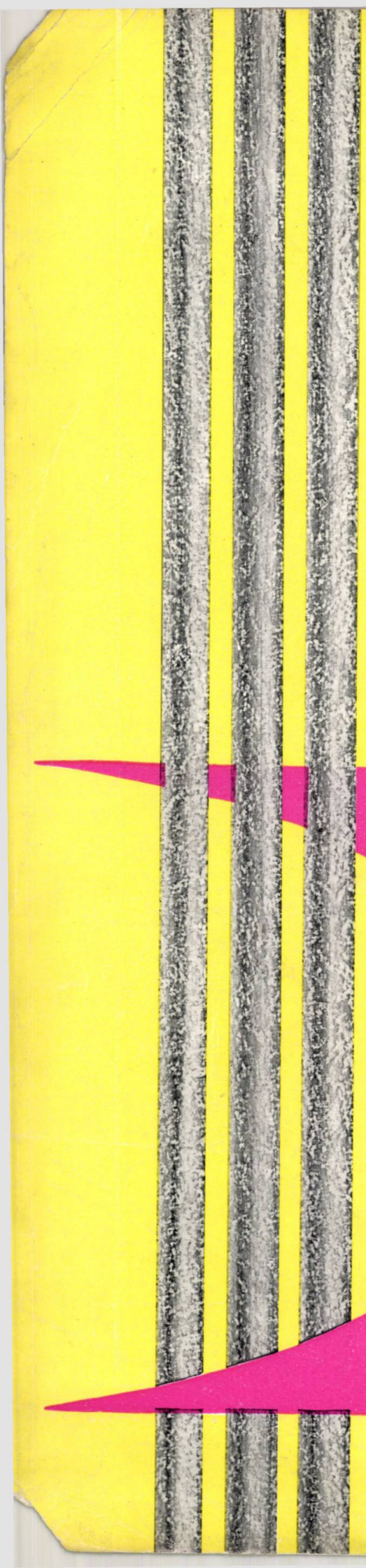
E 1446

2



REVISTA DE CHIMIE

București, februarie 1963, vol. 14, p. 65—122



MASE PLASTICE

BUCUREŞTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante uşor protejate (IP), în următoarele dimensiuni: 13/11; 16/14; 18/16; 25/21,8; 32/28,4 şi 39/35,4.

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanş (IPE), în următoarele dimensiuni: 16/14; 20/16,8; 25/21,8; 32/28,4; 40/36,4 şi 50/46.

Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), şi anume: mufe, curbe 90° şi semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu buşoane din materiale plastice.

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

A. PÎRȘCOVEANU-APOSTOLIDE — 67—76 — Îngrășămintele minerale. Cîteva aspecte prin prisma cifrelor statistice

I. NIEDERKORN, D. LAUDONIU, A. WOHL, R. TEODORESCU și N. POPESCU — 77—83 — Obținerea siliciului de înaltă puritate într-o instalație experimentală SIP-4

A. SPILIADIS, D. BREȚCANU, R. SCHIP, V. CORNEA și E. PANFIL — 84—90 — Contribuții la studiul condițiilor de dispersare fină a coloranților azoici de dispersie. Nota I

A. WOHL — 90—94 — Contribuții la calculul coloanelor de rectificare. II. Rectificarea discontinuă a unui amestec binar ideal în vederea eliminării componentului mai puțin volatil prezent în urme

A. PAVEL — 95—103 — Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor duble

LABORATOR

M. STERGHIU-FRIMESCU și D. SĂNDULESCU — 104—109 — Spectroscopie chimică aplicată. IV. Detectoare folosite în spectroscopia de emisie

CRONICĂ

110

INFORMAȚII ECONOMICE

A. S. BANCIU — 111—115 — Aspecte tehnico-economice în fabricarea caprolactamei

PROTECȚIA MUNCII

115

DOCUMENTARE

116—118

RECENZII

119—121

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Niculescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de îngrășăminte azotoase-Roznov.

Tananți sintetici

Acizi grași sintetici

auxiliari pentru industria textilă și pielărie

SIN

INTREPRINDERE DE PRODUSE CHIMICE ORGANICE

BUCUREȘTI — SPLAIUL UNIRII 170

А. Пыршковяну-Апостолиде: **Минеральные удобрения. Ряд аспектов с точки зрения статистических цифр.**

После того, как отмечается необходимость использования минеральных удобрений для интенсификации сельскохозяйственной продукции, автор приводит ряд соображений относительно аспектов развития производства минеральных удобрений в мировом масштабе, в сопоставлении с другими основными промышленными продуктами. Приводится сравнительный анализ производства за 1954/1955 и 1959/1960 гг. для выявления тенденций в области производства концентрированных и смешанных удобрений. Рассмотрение производства удобрений за период 1929—1934 гг. отражает запланированный рост производства удобрений в СССР в сравнении с капиталистическими странами.

В заключение приводятся соображения относительно бурного роста производства минеральных удобрений в РНР, обеспечивающего претворение в жизнь задач намеченных III-м Съездом РРП.

Rev. Chim. 14, 2, p. 67
Д.К. 631.82.002.2

И. Нидеркорн, Д. Лаудониу, А. Воль, Р. Теодореску, Н. Попеску: **Получение кремния высокой частоты на экспериментальной установке СИП-4**

Освещается разработанная в Румынии технология получения кремния высокой частоты для полупроводников. Из технического кремния посредством гидрирования получается трихлорсилан, восстанавливаемый после многоступенчатой очистки в атмосфере водорода в элементарный кристаллический кремний, в виде брусков или гранулей. В таким образом полученном кремнии при проведении спектрального анализа не было обнаружено присутствия либо какой примеси, а нормальная удельная сопротивляемость монокристаллов равнялась 150—750 ом. см, соответствуя типу *p*.

Rev. Chim. 14, 2, p. 77
Д.К.546.28:669.782:631.315.592

А. Спилиадис, Д. Брецкану, Р. Скип, В. Корня, Е. Панфил: **Вопросы изучения условий тонкой дисперсии дисперсионных азокрасителей. Заметка I.**

После обзора специальной литературы по вопросу помола, авторы приводят результаты оригинального лабораторного исследования в связи с помолом четырех дисперсионных азокрасителей в шаровых мельницах. Особое внимание уделяется следующим параметрам, участвующим в процессе помола дисперсионных азокрасителей: пропорция дисперсионного агента, процент влажности пасты при помоле, степень наполнения барабана материалом и продолжительность помола. Заключения представлены в виде таблиц и диаграмм, позволяющих обобщить условия помола ряда аналогичных продуктов.

Rev. Chim. 14, 2, p. 84
Д.К. 668.811

А. Воль: **К вопросу расчёта ректификационных колонн. II. Периодическая ректификация идеальной бинарной смеси, в целях удаления менее летучего компонента, присутствующего в следах.**

В первой части работы были выведены формулы периодической ректификации ряда идеальных бинарных смесей для случаев, когда концентрация летучего компонента весьма мала. Во второй части рассматривается аналогичный случай нелетучего компонента, присутствующего в следах. Дается интерпретация формул и проводятся расчётные цифровые примеры. Автор заключает, что в первом случае отделительная способность колонны увеличивается главным образом за счет повышения соотношения орошения, во втором — за счёт увеличения количества тарелок.

Rev. Chim. 14, 2, p. 90
Д.К. 66.048.37

А. Павел: **Измерение дебита с помощью двойных диафрагм.**

В настоящей работе после изложения ряда соображений относительно области применения суживающих приспособлений для измерения дебитов флюидов, приводятся заключения, лежащие в основе разработки двойных диафрагм, преимущества и недостатки этих диафрагм в сопоставлении с другими суживающими приспособлениями, причем даются рекомендации и указания по их конструкции и эксплуатации. Вместе с тем показан метод расчёта этих диафрагм с приведением конкретного примера. Особое внимание уделяется калибровке двойных диафрагм, — операция, проведенная автором при выполнении ряда лабораторных работ.

Rev. Chim. 14, 2, p. 95
Д.К. 681.12.1:66.012

С. А. Банчу: **Технико-экономические аспекты производства капролактама.**

Все возрастающие потребности в капролактаме во всех странах обусловили значительный рост количества способов и вариантов его производства, а также исключительно редкое расширение всемерно развивающейся базы соответствующего сырья.

В нашей стране капролактам производится для релоновой пряжи, причем в качестве сырья используется фенол. Вначале этот последний получался из бензола, но после того, как была начата продукция фенола на основе способа с куменом, удалось обеспечить выпуск этого важного сырья при значительном снижении себестоимости. Таким образом достигаются значительно лучшие технико-экономические показатели, отражающиеся в повышенной экономической эффективности, со всеми вытекающими отсюда благоприятными последствиями.

Rev. Chim. 14, 2. p. 111
Д.К. 678.675.002.3

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Содержание

А. Апостолиде-Пыршковяну, Минеральные удобрения. Ряд аспектов с точки зрения статистических цифр . . . 67
И. Нидернкорн, Д. Лаудониу, А. Воль, Р. Теодореску и Н. Попеску, Получение кремния высокой чистоты на экспериментальной установке СИП-4 . . 77
А. Спилиадис, Д. Брецкану, Р. Скип, В. Корня и Е. Панфил, Вопросы изучения условий тонкой дисперсии дисперсионных азокрасителей. Заметка I . . 84
А. Воль, К вопросу расчета ректификационных колонн. II. Периодическая ректификация идеальной бинарной смеси, в целях удаления менее летучего компонента, присутствующего в следах . . . 90
А. Павел, Измерение дебита с помощью двойных диафрагм . . . 95

ЛАБОРАТОРИЯ

М. Стергиу-Климеску и Д. Сэндулеску, Прикладная химическая спектроскопия. IV. Детекторы применяемые в эмиссионной спектроскопии . . . 104

ХРОНИКА . . . 110

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ

С. А. Банчу, Технико-экономические аспекты производства капролактама . . . 111

ОХРАНА ТРУДА . . . 115

ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . 116

РЕЦЕНЗИИ . . . 119

Редакция нащего журнала может обеспечить по требованию, бесплатно, высылку более подробных резюме статей, а полные переводы — за соответствующую оплату.

A. Pîrşcoveanu-Apostolide: **The mineral fertilizers. Some aspects in the light of statistical data.**

After emphasizing the necessity of using chemical fertilizers to increase the agricultural production, the author discusses some aspects concerning the development of mineral fertilizer production on a worldwide scale as compared to other main industrial products; the production data for 1954/55 and 1959/60 are comparatively-analysed to determine some trends relating to concentrated and mixed fertilizers. The data examined for 1929/1934 emphasize the planned increase of fertilizer production in the U.R.S.S. as compared to capitalist countries.

Some considerations are made in conclusion concerning the rapid increase of the mineral fertilizer production in the R.P.R. meant to fulfil the tasks assigned by the 3-rd Congress of the Rumanian Workers' Party.

Rev. Chim. 14, 2, p. 67
D.C. 631.82.002.2

I. Niederkorn, D. Laudoniu, A. Wohl, R. Teodorescu and N. Popescu: **Obtention of high-purity silicium in a SIP-4 experimental installation.**

The technology used to produce high purity silicium for semiconductors is described in this paper. Trichlorosilane obtained from technical silicium by hydroclorination is reduced to elementary crystalline silicium in bars or granular form. This is achieved in a hydrogen atmosfere, after several purification steps.

No impurities were detected by spectral analysis in the silicium thus obtained and the normal resistivity on monocrystals was 150—750 ohm. cm., being of a *p*-type.

Rev. Chim. 14, 2, p. 77
D.C. 546.28:669.782:621.315.592

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, V. Cornea and E. Panfil: **A contribution to the study of high dispersion conditions of azoic dispersion dyestuffs. I-st notice.**

The authors present the results of original laboratory studies concerning the grinding in ball mills of four azoic dispersion dyestuffs. Particular attention is paid to the following parameters: the amount of the dispersion agent, the moisture content of paste during grinding, the filling degree of the drum and the grinding time. The conclusions may be applied to the grinding conditions of other similar products.

Rev. Chim. 14, 2, p. 84
D.C. 668.811

A. Wohl: **A contribution to the calculus of rectification columns. II. The discontinuous rectification of an ideal binary mixture for eliminating the less volatile component present in traces.**

Some formulae concerning the discontinuous rectification of certain ideal binary mixtures have been deduced for very low concentrations of the volatile component, in the 1-st part of the paper. The 2-nd part of the paper analyses the analogous case of the non-volatile component present in traces. The formulae are being interpreted and some numerical examples given. It is concluded that the separation power of the column increases due to the increased reflux ratio in the first case and to the higher number of plates in the second one.

Rev. Chim. 14, 2, p. 90
D.C. 66.048.37

A. Pavel: **Flow measurements by means of double diaphragms.**

After describing the utilization field of throttling devices used to measure fluid flows, the author presents some conclusions which led to the conception of double diaphragms, discussing their advantages and drawbacks as compared to other throttling devices and adding some suggestions and indications concerning their building and exploitation.

The method of calculating such diaphragms is ilustrated by means of a numerical example.

Particular attention has been paid to the calibration of double diaphragms performed by the author in laboratory.

Rev. Chim. 14, 2, p. 95
D.C. 681.12.1:66.012

A. S. Banciu: **Some technical and economic aspects concerning the manufacture of caprolactame.**

The ever increasing caprolactame needs in all the countries determined a remarkable increase of the number of fabrication techniques and variants as well as a unusual extension of the raw material basis.

In our country caprolactame is produced for relon fibres, phenol being used as a raw material. Benzene was initially used for this purpose, but the elaboration of the cumen technique allowed to produce this important raw material at a much lower cost price. Improved technical and economic indexes will certainly result in a higher economic efficiency.

Rev. Chim. 14, 2, p. 111
D.C.678.675.002.3

Contents

A. Pîrşcoveanu-Apostolide, The mineral fertilizers. Some aspects in the light of statical data 67

I. Niederkorn, D. Laudoniu, A. Wohl, R. Teodorescu and N. Popescu, Obtention of high-purity silicium in a SIP-4 experimental installation 77

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, V. Cornea and E. Panfil, A contribution to the study of high dispersion conditions of azoic dispersion dyestuffs. I-st notice . 84

A. Wohl, A contribution to the calculus of rectification columns. II. The discontinous rectification of an ideal binary mixture for eliminating the less volatile component present in traces 90

A. Pavel, Flow measurements by means of double diaphragms 95

LABORATORY

M. Sterghiu-Frimescu and D. Săndulescu, Chemical applied spectroscopy. IV. Detectors used in the emission spectroscopy 104

CHRONICAL 110

ECONOMIC NEWS

S. A. Banciu, Some technical and economic aspects concerning the manufature of caprolactame 111

LABOUR PROTECTION 115

DOCUMENTATION 116

REVIEWS 119

The editorial board of the magazine can sent at request — free of charge — larger summaries of the articles, and complete translations at cost prize.

Sommaire

A. Pîrşcoveanu-Apostolide, Les engrais minéraux. Quelques aspects d'après les chiffres statistiques 67

I. Niederkorn, D. Laudoniu, A. Wohl, R. Teodorescu et N. Popescu, L'obtention du silicium de haute pureté dans une installation experimentale SIP-4 77

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, V. Cornea et E. Panfil, Contribution à l'étude des conditions de dispersion fine des colorants azoïques de dispersion. I-ère notice 84

A. Wohl, Contribution au calcul des colonnes de rectification. II. La rectification discontinue d'un mélange binaire idéal, en vue d'éliminer le composant moins volatil présent à l'état de traces 90

A. Pavel, La mesure des débits à l'aide des diaphragmes doubles 95

LABORATOIRE

M. Sterghiu-Frimescu et D. Săndulescu, Spectroscopie chimique appliquée. IV. Détecteurs utilisés dans la spectroscopie d'émission 104

CHRONIQUE 110

INFORMATION ; ECONOMIQUES

S. A. Banciu, Apects techniques et économiques dans la fabrication du caprolactame . . . 111

PROTECTION DU TRAVAIL 115

DOCUMENTATION 116

COMPTES-RENDUS 119

La rédaction des revues peut envoyer gratuitement sur demande de plus amples sommaires des articles ou contre payement des traductions complètes.

Inhalt

A. Pîrşcoveanu-Apostolide, Mineraldüngemittel. Einige Aspekte in Anbetracht der statistischen Kennziffern 67

I. Niederkorn, D. Laudoniu, A. Wohl, R. Teodorescu und N. Popescu, Die Herstellung von hochreinem Silizium in einer Versuchsanlage SIP-4 77

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, V. Cornea und E. Panfil, Beitrag zum Studium der Bedingungen zur Feindispergierung von Dispersions-Azofarbstoffen. I-te Notiz 84

A. Wohl, Beitrag zur Berechnung der Rektifizierungskolonnen. II. Die diskontinuierliche Rektifizierung eines idealen binären Gemisches zwecks Trennung der minder flüchtigen Spurenkomponente 90

A. Pavel, Messung der Durchflussmenge mittels Doppeldiaphragmen 95

LABORATORIUM

M. Sterghiu-Frimescu und D. Săndulescu, Angewandte chemische Spektroskopie. IV. Detektoren die in der Strahlenspektroskopie verwendet werden 104

ARBEITSCHUTZ 110

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN

S. A. Banciu, Technisch-wirtschaftliche Aspekte bei der Erzeugung von Caprolaktam 111

CHRONIK 115

DOKUMENTIERUNG 116

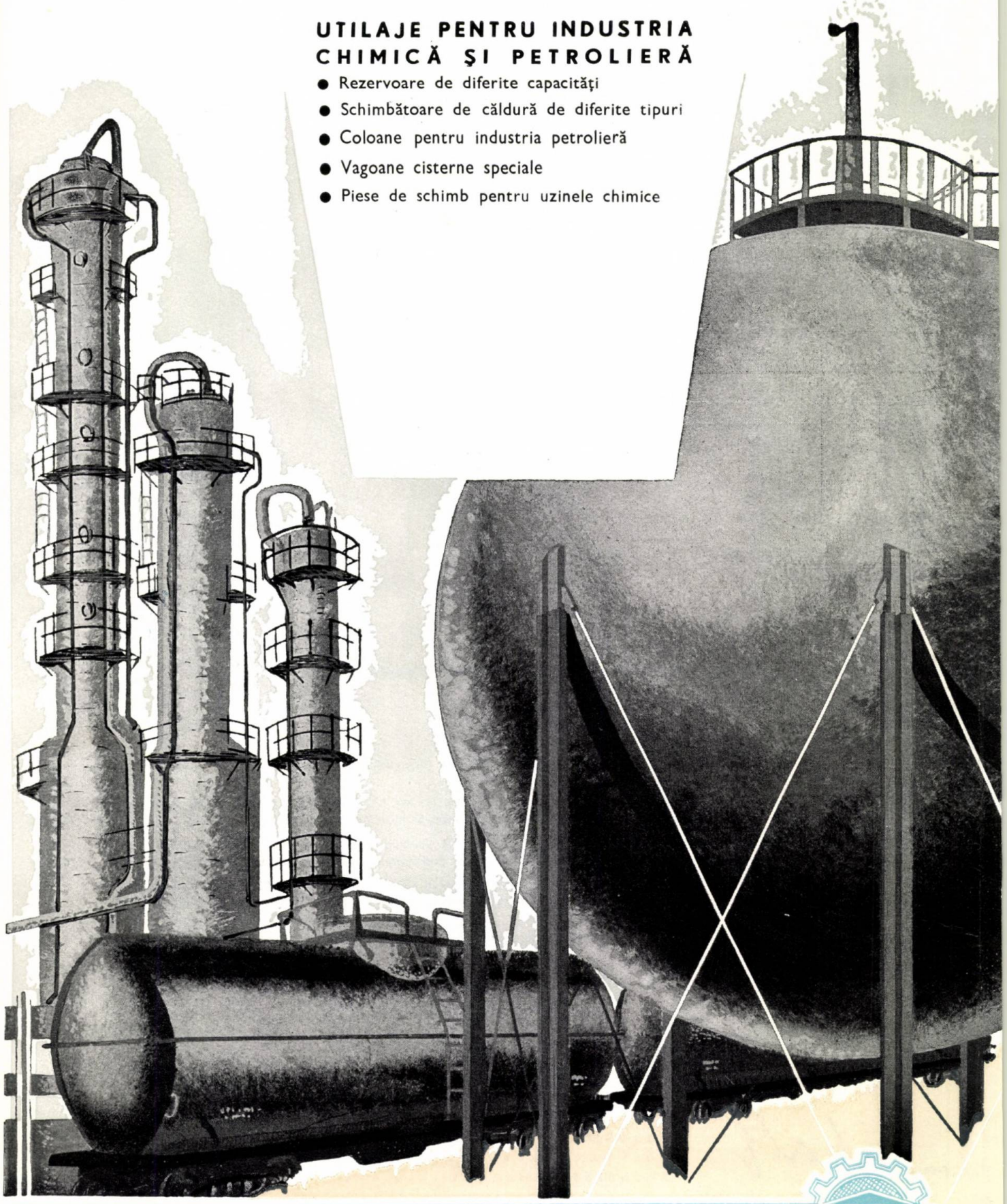
BUCHBESPRECHUNGEN 119

Die Redaktion der Zeitschrift kann auf Wunsch unentgeltlich ausführlichere Inhaltsangaben der Aufsätze oder vollkommene Übersetzung des Aufsatzes gegen eine entsprechende Gebühr an den Interressenten zusenden.

uzinele 23 AUGUST

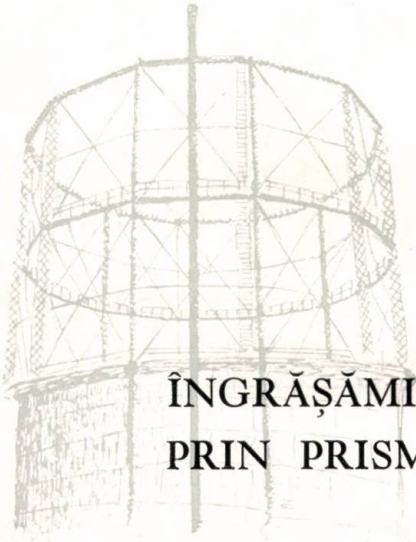
UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

I. 10453/63
LEFORDITVA



Ana Pîrscoveanu-Apostolide

ÎNGRĂȘĂMINTELE MINERALE. CÎTEVA ASPECTE PRIN PRISMA CIFRELOR STATISTICE

În toată lumea se caută să se mărească suprafețele cultivate, în fruntea acțiunii de desțelenire și de adaptare a plantelor la condiții de sol și climă mai puțin favorabile plasîndu-se Uniunea Sovietică. Ori cît de mari ar fi proporțiile acestei acțiuni, ea nu va putea satisface însă cererea din ce în ce mai mare de hrană. De aceea exploatarea agricolă, în condiții agrotehnice cît mai perfecționate, a devenit un imperativ categoric. Printre măsurile preconizate de agrotehnica modernă, folosirea îngrășămintelor minerale deține, desigur, locul principal.

Împrospătarea solului sau îngrășarea pămîntului, prin adaos de componente fertile — azot, fosfor, potasiu, calciu — se cunoaște din cele mai vechi timpuri. Dejecțiile animale, gunoiul, ierburile perene, guano, făina de oase și altele au constituit și constituie încă mijloace de îngrășare a solurilor.

Acum un secol și ceva (1848), Liebig, în lucrarea sa « Chimia și aplicațiile sale în agricultură și fiziologie », a arătat că aceste mijloace nu mai sînt suficiente, că trebuie folosite și altele, și a recomandat în acest sens sărurile minerale. De atunci începe, propriu-zis, istoria îngrășămintelor minerale obținute pe calea industriei chimice.

★

În 1842 s-a înregistrat, în Anglia, primul brevet pentru fabricarea superfosfatului, după care producția industrială se dezvoltă într-un ritm deosebit, ajungînd după douăzeci de ani la 200 000 t anual. Apariția industriei de superfosfat, în diverse țări, se succede vertiginos, astfel:

1843 — Anglia
1853 — Germania
1856 — Franța și Elveția
1858 — Norvegia
1867 — Italia
1868 — Danemarca și S.U.A.
1870 — Suedia
1880 — Belgia etc.

În fiecare an s-au înregistrat noi creșteri de producție, ca urmare a cererilor de consum din ce în ce mai mari, ajungîndu-se ca, în decurs de cincizeci de ani (1880—1930), producția mondială de superfosfat să fie de aproximativ 12,5 ori mai mare.

Descoperirea sărurilor de potasiu și crearea industriei azotului au îmbogățit gama de îngrășăminte minerale. În ultimii treizeci de ani, producția mondială de îngrășăminte înregistrează creșteri deosebite (tabela 1) păsind în același ritm cu producția industrială (fig. 1).

În decurs de aproximativ cinci ani și în comparație cu producția celor mai importante produse industriale, creșterile înregistrate de producțiile mondiale de îngrășăminte cu fosfor și potasiu sînt depășite numai de creșterea producției de energie electrică (tabela 2), în timp ce creșterea producției de îngrășăminte cu azot depășește chiar și pe aceasta.

★

Îngrășămintele minerale intervin în acțiunea de îngrășare a solului prin elementele nutritive (*S.A.* — substanță activă) pe care le conțin. Pentru sortimentele cele mai cunoscute și folosite de îngrășăminte simple, conținutul în substanțe nutritive se cifrează la valorile prezentate în tabela 3.

Tabela 1

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE *

Anul agricol	Îngrășăminte cu azot, exprimat N		Îngrășăminte cu fosfor, exprimat P_2O_5		Îngrășăminte cu potasiu, exprimat K_2O		Total îngrășăminte	
	mii t	indice	mii t	indice	mii t	indice	mii t	indice
1928/29	1 911	100	2 600	100	2 120	100	6 631	100
1938/39	2 678	140	3 554	137	2 740	129	8 972	135
1948/49	3 559	186	5 200	200	3 450	163	12 206	184
1955/56	6 852	359	7 340	282	7 100	335	21 292	321
1959/60	10 265	537	8 343	321	7 140	337	25 748	388
1960/61	11 176	585	10 500	656	8 400	396	30 076	453

* Nitrogen, nr. 15, ian. 1962, p. 17—21 și Chemische Rundschau, nr. 24, 1960; Centrul de Documentare M.I.P.C. Noutăți economice nr. 6, 1962.

Tabela 2

PRODUCȚIA MONDIALĂ A CÎTORVA PRODUSE INDUSTRIALE PRINCIPALE, ÎN COMPARAȚIE CU PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE

Denumirea produselor	U/M	Cantitatea		Indice, % 4/3
1	2	3	4	5
	Anul —	1955	1959	
Energie electrică*	miliarde kWh	1 544,1	1 906,4	135,7
Cărbune*	mil. t	2 136,8	2 514,3	117,6
Țiței*	mil. t	773,9	980,6	126,7
Oțel*	mil. t	269,2	304,8	113,2
Ciment*	mil. t	217,0	292,0	134,5
	Anul agricol —	1954/1955	1959/1960	
Îngrășăminte cu azot, exprimat N**	mii t	6 730	9 820	145,9
Îngrășăminte cu fosfor, exprimat P_2O_5**	mii t	7 720	9 650	125,0
Îngrășăminte cu potasiu, exprimat K_2O**	mii t	6 800	8 630	126,9
Total îngrășăminte, exprimat *S.A.*	mii t	21 250	28 100	132,2

* Direcția centrală de statistică, Anuarul statistic al R.P.R. 1961 p. 426—435.
** K l e m a, F. Producția și consumul mondial de îngrășăminte. Chemische Rundschau nr. 12, 1962.

Producția mondială de îngrășăminte minerale, exprimată în cantități brute, se cifrează la milioane de tone, creșterile de la un an la altul fiind cu adevărat spectaculoase (fig. 2).

Tabela 3

CONȚINUTUL ÎN SUBSTANȚĂ NUTRITIVĂ AL CELOR MAI FOLOSITE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE

Sortimentul	Conținut, %
a) Îngrășăminte cu azot	N
— azotat de sodiu sau calciu	15—16
— sulfat de amoniu	20,5
— cianamidă de calciu	21
— azotat de amoniu	33,5
— uree	45
— amoniac anhidru	82,5
b) Îngrășăminte cu fosfor	P_2O_5
— superfosfat simplu	16—18
— superfosfat concentrat	46—48
c) Îngrășăminte cu potasiu	K_2O
— săruri potasice	40—60

Analizînd aspectele relevate de graficul din figura 2, se constată că:

— în decurs de douăzeci și doi de ani, producția mondială de îngrășăminte minerale crește de aproximativ 2,6 ori;

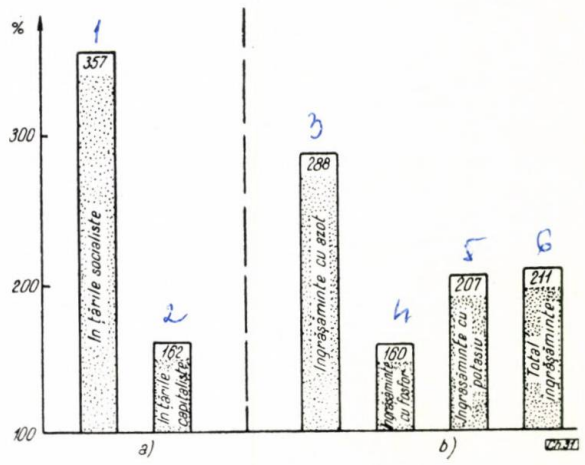


Fig. 1. Dinamica producției:
a — producția industrială* 1950—1960; *b* — producția de îngrășăminte** 1948/1949—1959/1960.

* Direcția Centrală de statistică, Anuarul statistic al R.P.R. 1961, p. 425.
** Prelucrare tabela 1.

— în cursul ultimilor patru ani, cea mai mare creștere de producție o prezintă producția de îngrășăminte cu azot.

Creșterea mai accentuată a producției mondiale de îngrășăminte cu azot este consecința directă a preferinței, respectiv a consumului, pentru aceste

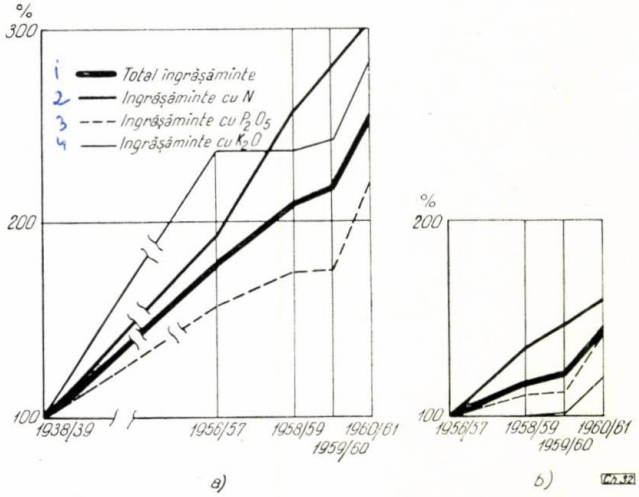
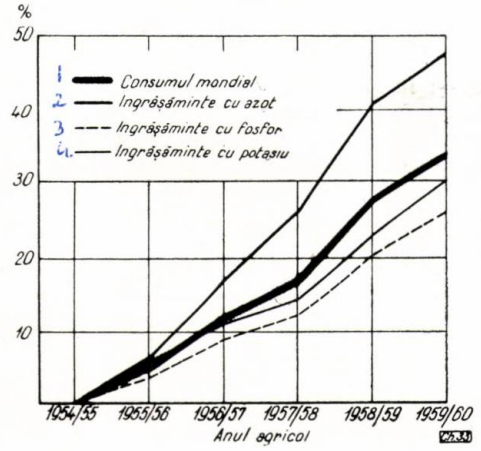


Fig. 2. Producția mondială de îngrășăminte minerale — cantități brute și dinamică:
a — 1938—1960; *b* — 1956—1960.

Anul agricol	Milioane tone*			
	Total	din care:		
		N	P_2O_5	K_2O
1938/39	42,0	13,5	23,0	5,3
1956/57	75,0	26,0	36,0	13,0
1958/59	88,0	35,0	40,0	13,0
1959/60	91,6	38,0	40,3	13,3
1960/61	107,4	41,0	50,8	15,6

* Chemik nr. 11, 1961, p. 434.

a — dinamica de creştere a consumului.



b — consumul mondial de substanţă activă.

Anul agricol	N		P_2O_5		K_2O		Total	
	mii t	ind	mii t	ind	mii t	ind	mii t	ind
1954/55	6 230	100	7 580	100	6 450	100	20 260	100
1955/56	6 630	106,4	7 840	103,4	6 830	108,8	21 300	105,1
1956/57	7 310	117,3	8 250	108,8	7 190	111,4	22 750	112,2
1957/58	7 860	126,1	8 530	112,5	7 410	114,8	23 800	117,4
1958/59	8 780	140,9	9 140	120,5	7 940	123,1	25 860	127,6
1959/60	9 220	147,9	9 530	125,7	8 330	129,9	27 130	133,4

Fig. 3. Consumul mondial de îngrăşăminte minerale, exprimat în substanţă activă *.

* Klema, F. D. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 15, 1962.

sortimente. Graficul din figura 3, care prezintă consumul mondial de îngrăşăminte minerale, exprimat în substanţe nutritive 100%, scoate în evidenţă cum, în decurs de cinci ani (1955—1960), cea mai mare creştere o prezintă consumul de îngrăşăminte cu azot, urmat de consumul de îngrăşăminte cu potasiu; în acelaşi timp, creşterea consumului de îngrăşăminte cu fosfor reprezintă aproximativ jumătate din creşterea consumului de îngrăşăminte cu azot.

Urmarea acestor creşteri diferite este schimbarea structurii procentuale a consumului de îngrăşăminte minerale, aşa cum reiese din graficul din figura 4,

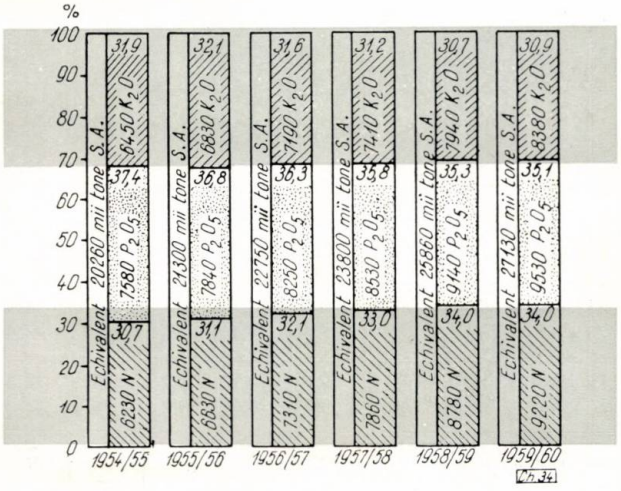


Fig. 4. Structura procentuală a consumului de îngrăşăminte minerale exprimată în substanţă activă.

din care se observă că în consumul mondial de îngrăşăminte minerale participarea consumului de îngrăşăminte cu azot creşte, în perioada 1955—1960, de la 30,7 la 34,0%, pe cînd participarea consumului de îngrăşăminte cu fosfor scade de la 37,4 la 35,1%.

Preferinţa pentru consumul de îngrăşăminte cu azot apare şi mai sugestivă din datele tabelei 4, din care se observă:

— pe plan mondial, în anul agricol 1954/1955, raportul între elementele nutritive, considerînd elementul azot ca unitate, a fost de 1:1,22:1,04 ($N:P_2O_5:K_2O$);

— în aceleaşi condiţii, în anul agricol 1959/1960 consumul de P_2O_5 depăşeşte consumul de N numai cu 3%, iar consumul de K_2O este mai mic cu 9%;

— aceeaşi preferinţă pentru îngrăşăminte cu azot se observă în Europa, U.R.S.S. şi cele două Americi, pe cînd în Asia creşte raportul la îngrăşămintele cu fosfor şi potasiu, iar în Africa numai pentru îngrăşămintele cu potasiu.

Tabela 4

RAPORTUL ÎNTRE CONSUMUL DE ELEMENTE NUTRITIVE*

Continentul	1954/1955			1959/1960		
	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
Europa	1	1,26	1,29	1	1,10	1,13
U.R.S.S.	1	1,42	1,52	1	1,18	1,11
America de Nord şi Centrală	1	1,20	9,93	1	0,88	0,77
America de Sud	1	1,11	0,65	1	0,79	0,60
Asia	1	0,43	0,45	1	0,57	0,51
Africa	1	0,13	0,34	1	1,01	0,40
Australia	1	20,28	1,28	1	22,30	2,24
Mondial	1	1,22	1,04	1	1,03	0,91

* Klema, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 15, 1962.

★

Situaţia producţiei, consumului, exportului şi importului pentru diversele categorii de îngrăşăminte minerale, în anii agricoli 1954/1955 şi 1959/1960, este prezentată în tabelele 5, 6, 7 şi 8.

Din analiza datelor prezentate rezultă o serie de aspecte, dintre care apar mai caracteristice următoarele:

a) Europa deţine primul loc, avînd ponderea cea mai mare în producţie şi consum, atît în totalul îngrăşămintelor cît şi pe fiecare categorie în parte.

b) Între cei doi ani agricoli, în structura producţiei mondiale participarea Europei creşte la îngrăşămintele cu azot de la 47,9 la 49,1%, la îngrăşămintele cu fosfor de la 44,6 la 45,7% şi scade la îngrăşămintele cu potasiu de la 65,8 la 61,2%, în ansamblu participarea scăzînd de la 52,4 la 51,7%.

c) Locul al doilea din punctul de vedere al producţiei şi consumului este deţinut de America de Nord şi America Centrală, a căror participare în structura producţiei rămîne practic la acelaşi nivel, cu excepţia îngrăşămintelor cu fosfor, unde scade de la 31,0 la 28,2%.

d) Producţia este mai mare decît consumul pe plan mondial, atît la fiecare categorie de îngrăşăminte cît şi la totalul îngrăşămintelor, cu tendinţă de echilibrare între cei doi ani agricoli — la îngră-

şămintele cu azot de la 8,0 la 6,5%; la îngrăşămintele cu fosfor de la 1,8 la 1,2%; la îngrăşămintele cu potasiu de la 5,4 la 2,9% şi la totalul îngrăşămintelor de la 4,8 la 3,5%.

e) Excedentul de producţie pe plan mondial este imprimat în cea mai mare parte de excedentul din Europa şi în măsură mai mică de cel din America de Nord şi America Centrală.

f) Raportul între producţie şi consum este complet diferit în Asia şi în celelalte continente (state) unde, în anul agricol 1954/1955, producţia nu acoperea consumul decît în proporţie de 75% la îngrăşămintele cu azot şi în proporţie de 90,2—98,2% la îngrăşămintele cu fosfor; aspectul este şi mai caracteristic la îngrăşămintele cu potasiu, unde consumul era acoperit, în Asia, numai prin import, şi în proporţie

Tabela 5

SITUAŢIA PRODUCŢIEI, CONSUMULUI, EXPORTULUI ŞI IMPORTULUI PENTRU ÎNGRĂŞĂMINTELE CU AZOT, EXPRIMATĂ ÎN N*

Continentul	Anul agricol	Producţie			Consum			Raport prod./ consum, %	Export			Import		
		mii t	struct., %	dinam., %	mii t	struct., %	dinam., %		mii t	dinam., %	raport exp./ prod., %	mii t	dinam., %	Rap. imp./ cons., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I Mondial	1954/55	6 730	100	100	6 230	100	100	108,0	...	—	—	...	—	—
	1959/60	9 820	100	146	9 220	100	148	106,5	...	—	—	...	—	—
din care:														
II Europa (fără U.R.S.S.)	1954/55	3 224	47,9	100	2 587	41,5	100	124,6	979	100	30,3	540	100	22,1
	1959/60	4 830	49,1	150	3 968	43,0	153	121,7	1 732	176	35,8	835	154	21,0
III America de Nord şi America Centrală	1954/55	2 014	29,9	100	1 943	31,2	100	103,6	300	100	14,8	494	100	25,4
	1959/60	2 860	29,1	142	2 845	30,9	146	100,5	345	115	12,0	505	102	17,7
IV America de Sud	1954/55	282	4,1	100	106	1,7	100	266,0	222	100	75,7	50	100	47,1
	1959/60	206	2,1	73	168	1,8	158	122,6	102	46	49,5	90	180	53,5
V Asia	1954/55	737	10,9	100	958	15,4	100	76,9	113	100	15,3	356	100	37,1
	1959/60	1 100	11,2	149	1 269	13,8	132	86,6	340	301	30,9	563	158	44,3
VI Altele	1954/55	473	7,2	100	636	10,2	100	74,3	...	—	—	...	—	—
	1959/60	824	8,5	174	970	10,5	153	85,0	...	—	—	...	—	—

* Klema, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 12, 14 şi 15, 1962.

Tabela 6

SITUAŢIA PRODUCŢIEI, CONSUMULUI, EXPORTULUI ŞI IMPORTULUI PENTRU ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR, EXPRIMAT ÎN P_2O_5 *

Continentul	Anul agricol	Producţie			Consum			Raport prod./ cons., %	Export			Import		
		mii t	struct., %	dinam., %	mii t	struct., %	dinam., %		mii t	dinam., %	Raport exp./pr., %	mii t	dinam., %	raport imp./ cons., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I Mondial	1954/55	7 720	100	100	7 580	100	100	101,8	...	—	—	...	—	—
	1959/60	9 650	100	125	9 530	100	126	101,2	...	—	—	...	—	—
din care:														
II Europa (fără U.R.S.S.)	1954/55	3 445	44,6	100	3 267	43,1	100	105,4	455	100	13,2	400	100	12,2
	1959/60	4 416	45,7	128	4 351	45,6	133	101,5	800	176	18,1	726	181	16,6
III America de Nord şi America Centrală	1954/55	2 399	31,0	100	2 327	30,6	100	103,1	200	100	8,3	134	100	5,7
	1959/60	2 725	28,2	114	2 515	26,3	108	108,3	232	116	8,5	169	126	6,7
IV America de Sud	1954/55	73	0,9	100	118	1,5	100	61,8	2	100	2,7	69	100	58,4
	1959/60	100	1,0	137	133	1,3	113	75,1	32	1 600	32,0	78	113	58,6
V Asia	1954/55	371	4,8	100	411	5,4	100	90,2	52	100	14,0	94	100	22,8
	1959/60	563	5.8	152	723	7,5	176	77,8	26	50	4,6	180	191	24,9
VI Altele	1954/55	1 432	18,7	100	1 457	19,4	100	98,2	...	—	—	...	—	—
	1959/60	1 846	19,3	129	1 808	19,3	124	102,1	...	—	—	...	—	—

* Klema, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 12, 14 şi 15, 1962.

Tabela 7

SITUAȚIA PRODUCȚIEI, CONSUMULUI, EXPORTULUI ȘI IMPORTULUI PENTRU ÎNGRĂȘĂMINTELE CU POTASIU, EXPRIMATĂ ÎN K_2O*

Continentul	Anul agricol	Producție			Consum			Raport prod./ cons., %	Export			Import		
		mii t	struct., %	dinam., %	mii t	struct., %	dinam., %		mii t	dinam., %	raport exp./pr., %	mii t	dinam., %	raport imp./ cons., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I. Mondial	1954/55	6 800	100	100	6 450	100	100	105,4	...	—	—	...	—	—
	1959/60	8 630	100	127	8 380	100	130	102,9	...	—	—	...	—	—
din care:														
II. Europa (fără U.R.S.S.)	1954/55	4 478	65,8	100	3 337	51,7	100	134,1	2 260	100	50,4	1 480	100	44,3
	1959/60	5 283	61,2	118	4 480	53,4	134	117,9	2 772	123	52,4	2 129	144	47,5
III. America de Nord și America Centrală	1954/55	1 652	24,2	100	1 803	27,9	100	91,4	88	100	5,3	234	100	12,9
	1959/60	2 285	26,4	138	2 202	26,3	122	103,7	363	413	15,8	448	191	20,3
IV. America de Sud	1954/55	15	0,2	100	71	1,1	100	21,1	5	100	33,3	61	100	85,9
	1959/60	14	0,2	93	101	1,2	142	13,8	4	80	28,5	93	152	92,0
V. Asia	1954/55	—	—	—	432	6,6	100	0,0	—	—	—	426	100	98,6
	1959/60	77	0,9	—	644	7,6	149	11,9	65	—	84,4	641	150	99,5
VI. Altele	1954/55	655	9,8	100	807	12,7	100	81,1	...	—	—	...	—	—
	1959/60	971	11,3	148	953	11,5	118	101,8	...	—	—	...	—	—

* Klema, F. Producția și consumul mondial de îngrășăminte. Chemische Rundschau, nr. 12, 14 și 15, 1962.

Tabela 8

SITUAȚIA PRODUCȚIEI, CONSUMULUI, EXPORTULUI ȘI IMPORTULUI DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE, EXPRIMATĂ ÎN *S.A.**

Continentul	Anul agricol	Producție			Consum			Raport prod./ cons., %	Export			Import		
		mii t	struct., %	dinam., %	mii t	struct., %	dinam., %		mii t	dinam., %	raport exp./pr., %	mii t	dinam., %	raport imp./ cons., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I. Mondial	1954/55	21 250	100	100	20 260	100	100	104,8	...	—	—	...	—	—
	1959/60	28 100	100	132	27 130	100	134	103,5	...	—	—	...	—	—
din care:														
II. Europa (fără U.R.S.S.)	1954/55	11 147	52,4	100	9 191	45,3	100	121,2	3 694	100	33,1	2 420	100	26,3
	1959/60	14 529	51,7	130	12 799	47,1	139	113,5	5 304	144	36,5	3 688	152	28,8
III. America de Nord și America Centrală	1954/55	6 065	28,5	100	6 073	29,9	100	99,8	588	100	9,6	862	100	14,1
	1959/60	7 870	28,0	130	7 562	27,8	125	104,0	940	160	11,9	1 122	130	14,8
IV. America de Sud	1954/55	370	1,7	100	295	1,4	100	125,4	229	100	61,8	180	100	61,0
	1959/60	320	1,1	86	402	1,4	136	79,6	138	60	43,1	261	145	64,9
V. Asia	1954/55	1 108	5,2	100	1 811	8,8	100	61,1	165	100	14,8	876	100	48,3
	1959/60	1 740	6,1	157	2 636	9,7	146	66,0	431	261	24,7	1 384	158	52,5
VI. Altele	1954/55	2 560	12,1	100	2 900	14,6	100	88,2	34	100	1,3	344	100	11,8
	1959/60	3 641	13,2	142	3 731	14,0	129	97,5	61	179	1,6	398	116	10,6

* Prelucrat din tabelele 5, 6 și 7.

de 81,1% în celelalte continente (state). În anul agricol 1959/1960, situația s-a îmbunătățit. Consumul a fost acoperit cu producția, la îngrășămintele cu azot, în proporție de circa 86%; apare un mic excedent de producție în celelalte continente (state) la îngrășămintele cu fosfor și potasiu și se înregistrează o producție de îngrășăminte cu potasiu în Asia.

g) O activitate deosebită de export-import se remarcă în Europa la îngrășămintele cu potasiu; la această categorie de îngrășăminte, importul reprezintă în America de Sud și Asia peste 85% din consum.

★

Cererile din ce în ce mai mari de îngrășăminte minerale, respectiv de elemente nutritive, ce trebuie

administrate culturilor după metodele agrotehnice moderne, au dus la fabricarea a milioane de tone de substanţe brute, cu toate operaţiile suplimentare: ambalare, transport, manipulare, depozitare şi încorporare în sol. În aceste condiţii, fabricarea de sortimente cît mai concentrate în elemente nutritive a devenit o necesitate. Fenomenul se reflectă prin apariţia şi preferinţa pentru noi sortimente:

— uree şi amoniac (anhidru şi soluţii) pentru îngrăşămintele cu azot;

a) STRUCTURA PROCENTUALĂ A CONSUMULUI MONDIAL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR *

Sortimentul	Anul agricol 1954/1955	Anul agricol 1959/1960	Observaţii
Superfosfat simplu	52,0	43,4	Creşte consumul de superfosfat concentrat şi îngrăşăminte compuse şi mixte
Superfosfat concentrat	4,7	6,0	
Zgura Thomas	31,7	32,5	
Alte îngrăşăminte (compuse şi mixte)	11,6	18,1	
Total	100,0	100,0	

* K l e m a, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 15, 1962.

b) STRUCTURA PROCENTUALĂ A CONSUMULUI MONDIAL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU POTASIU *

Sortimentul	Anul agricol 1954/1955	Anul agricol 1959/1960	Observaţii
Sulfat de potasiu	3,7	3,6	Creşte consumul de clorură de potasiu cu peste 45% K_2O şi îngrăşăminte compuse şi mixte
Clorură de potasiu cu peste 45% K_2O	43,1	49,7	
Idem cu 20—45% K_2O	41,2	29,6	
Idem cu sub 20% K_2O	3,9	2,6	
Alte îngrăşăminte (compuse şi mixte)	8,1	14,5	
Total	100,0	100,0	

* K l e m a, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 15, 1962.

c) STRUCTURA PROCENTUALĂ A PRODUCŢIEI MONDIALE DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT *

Sortimentul	Anul agricol 1954/1955	Anul agricol 1959/1960	Observaţii
Sulfat de amoniu	31	26	Creşte producţia de uree, amoniac şi îngrăşăminte compuse şi mixte
Azotat de amoniu	27	26	
Azotat de sodiu, de calciu şi cianamidă	17	11	
Alte îngrăşăminte solide (în special uree)	7	16	
Alte îngrăşăminte lichide (în special amoniac)	17	20	
Organice	1	1	
Total	100	100	

* K l e m a, F. Producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte. Chemische Rundschau, nr. 12, 1962.

— superfosfat triplu (concentrat) pentru îngrăşămintele cu fosfor;

— săruri de potasiu cu 60% K_2O pentru îngrăşămintele cu potasiu;

— îngrăşăminte compuse (obţinute prin reacţii chimice între produsele conţinînd substanţele active) şi îngrăşăminte mixte (obţinute prin amestecarea îngrăşămintelor simple) conţinînd două (N, P) sau trei (N, P, K) elemente nutritive, ca, de pildă: pentru îngrăşăminte binare $N_{14}P_{48}$, sau $N_{48}P_{48}$ şi pentru îngrăşăminte ternare, $N_{12}P_{12}K_{12}$, sau $N_{15}P_{30}K_{15}$.

Tendinţa de a folosi îngrăşăminte minerale cît mai concentrate în substanţă activă este reflectată prin structura producţiei şi a consumului de îngrăşăminte, aşa cum se vede din exemplele alăturate.

★

Interesante, prin aspectele lumii capitaliste pe care le oglindesc, sînt situaţiile statistice comunicate înaintea celui de-al doilea război mondial. Dintre acestea vom analiza:

a) Situaţia producţiei de superfosfat în perioada 1929—1934 (tabela 9). Se observă:

— singura ţară a cărei producţie se înscrie pe o curbă continuu ascendentă este Uniunea Sovietică, demonstrînd astfel superioritatea sistemului economic socialist faţă de sistemul economic capitalist;

— din 15 ţări a căror producţie reprezintă peste 92% din producţia mondială, numai patru ţări marchează, în această perioadă, o creştere de producţie, între care Spania cu 6,1%, Japonia cu 18,9%, Danemarca cu 25,2% şi, mult distanţată, ca depăşire, U.R.S.S. cu 283,9%;

— cunoscuta criză economică capitalistă din anul 1929 face ca producţia să scadă în 1931 în toate ţările luate în considerare cu procente ce au variat de la 76,4% (Polonia) pînă la 7,3% (Suedia), singura ţară care atinge o producţie de două ori mai mare rămînînd Uniunea Sovietică;

— producţia fiecărei ţări participă la producţia mondială de superfosfat cu procente ce variază, în plus sau în minus, de la an la an, în funcţie de conjunctura pieţei şi concurenţa proprie lumii capitaliste; excepţie de la acest aspect cu caracter general face producţia U.R.S.S., a cărei participare creşte continuu: 1,5% (1929), 4,2% (1931), 5,9% (1933), 6,9% (1934).

b) Situaţia producţiei de îngrăşăminte cu azot, în perioada 1931—1934 (tabela 10), din care se relevă:

— anarhia în producţie, specifică economiei capitaliste, reprezentată prin scăderi de producţie, la majoritatea ţărilor luate în considerare;

— din 14 ţări a căror producţie reprezintă 95,2 — 97,1% din producţia mondială se evidenţiază ca avînd dinamici de producţie ascendente:

	1931	1932	1933	1934
Germania	100	100,1	100,8	114,1
Franţa	100	119,7	131,6	144,4
Italia	100	102,6	125,5	147,7
Japonia	100	121,2	136,6	137,5
şi puternic distanţată U.R.S.S.	100	139,4	390,1	749,2

— spre deosebire de superfosfat, a cărui producţie scade pe plan mondial, în aproximativ aceeaşi peri-

Tabela 9

PRODUCȚIA DE SUPERFOSFAT EXPRIMATĂ ÎN CANTITĂȚI BRUTE*

Țara	1929		1931		1933		1934	
	mii t	%	mii t	%	mii t	%	mii t	%
Mondial	15 563	100	11 000	100	12 032	100	12 908	100
indice	100		70,6		77,3		82,9	
din care:								
Germania	843	5,4	509	4,6	815	6,8	720	5,6
indice	100		60,3		96,6		85,4	
Belgia	433	2,8	311	2,8	290	2,4	275	2,1
indice	100		71,8		66,9		63,5	
Danemarca	289	1,9	230	2,1	263	2,2	362	2,8
indice	100		79,5		91,0		125,2	
Franța	2 430	15,6	1 504	13,7	1 328	11,0	1 373	10,6
indice	100		61,8		54,6		56,5	
Anglia	607	3,9	468	4,3	494	4,1	534	4,1
indice	100		77,1		81,3		87,9	
Italia	1 307	8,4	802	7,3	1 003	8,3	1 083	9,1
indice	100		61,3		76,7		82,8	
Olanda	633	4,1	494	4,5	475	3,9	559	4,3
indice	100		78,0		75,0		88,3	
Polonia	304	2,0	72	0,7	49	0,4	94	0,7
indice	100		23,6		16,1		30,9	
Portugalia	227	1,5	180	1,6	180	1,5	163	1,3
indice	100		79,2		79,2		71,8	
U.R.S.S.	231	1,5	460	4,2	708	5,9	887	6,9
indice	100		199,1		306,4		383,9	
Suedia	236	1,6	219	2,0	219	1,8	209	1,6
indice	100		92,7		92,7		88,5	
Spania	973	6,3	888	8,1	967	8,0	1 033	8,0
indice	100		91,2		99,3		106,1	
Japonia	947	6,1	862	7,8	1 117	9,3	1 126	8,7
indice	100		91,0		117,9		118,9	
S.U.A.	3 939	25,3	2 490	22,6	2 445	20,3	2 602	20,2
indice	100		63,2		62,0		66,0	
Australia	914	5,9	671	6,1	759	6,3	767	5,9
indice	100		73,4		83,0		83,9	
Total	14 313	92,3	10 160	92,4	11 112	92,2	11 787	91,9
indice	100		70,9		77,6		82,3	

* Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. Berlin, 1936, partea a II-a, p. 68–69.

oadă, cu 17,1%, producția de îngrășăminte cu azot crește cu 16,8%, arătînd astfel preferința pentru această categorie de îngrășăminte.

c) Situația producției de săruri de potasiu în anii 1929 și 1934 (tabela 11), care scoate în evidență următoarele aspecte:

— producția țărilor luate în considerare (echivalentă cu producția mondială în anul 1929) scade, în decurs de cinci ani, cu 23,6% ca substanță fizică și cu 11,4% ca substanță activă;

— scăderea cantității brute este determinată de scăderea producției în Germania, care în anul 1929 deținea 69,9% din producția mondială;

— diferența între cele două curbe — producția de substanță fizică și producția de substanță activă — relevă tendința de fabricare a îngrășămintelor cu conținut mai mare de element nutritiv.

Printre aspectele relevate de statisticile economiei capitaliste, dinaintea celui de-al doilea război mondial, privind producția de îngrășăminte minerale, apare evidentă participarea minoră a țărilor care fac parte astăzi din lagărul socialist. În producția de superfosfat, care reprezenta marea majoritate din producția de îngrășăminte cu fosfor, în anul 1934, între țările producătoare luate în considerare și care totalizau 92% din producția mondială, nu apare decît Uniunea Sovietică, cu o participare de 6,9%, și Polonia, cu 0,7%. În producția de îngrășăminte cu azot, în aceeași perioadă, printre țările producătoare reprezentînd 95,2% din producția mondială nu sînt citate decît U.R.S.S., cu 3,0%, Polonia, cu 1,8%, și Cehoslovacia, cu 1,1%. În producția sărurilor de potasiu, Germania și Franța dețineau, în anul 1929, 93,1% din producția mondială, iar printre țările producătoare nu este citată decît Polonia, cu o participare de 3,0%.

După treizeci de ani, situațiile statistice și informațiile economice scot în evidență cu totul alte

Tabela 10

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT, EXPRIMATĂ ÎN N *

Țara producătoare	1931		1932		1933		1934	
	mii t	%	mii t	%	mii t	%	mii t	%
Mondial	1 533,0	100	1 475,2	100	1 588,5	100	1 790,7	100
indice	100		96,2		103,6		116,8	
din care								
Germania	448,2	29,2	448,9	30,4	451,8	28,4	511,6	28,6
indice	100		100,1		108,8		114,1	
Belgia	47,9	3,1	57,7	3,9	59,0	3,7	57,1	3,2
indice	100		120,4		123,1		119,2	
Franța	84,1	5,5	100,7	6,8	110,6	7,0	121,5	6,8
indice	100		119,7		131,6		144,4	
Anglia	139,3	9,1	164,9	11,2	148,1	9,3	130,4	7,3
indice	100		118,3		106,3		93,6	
Italia	56,8	3,7	58,3	4,0	71,3	4,5	83,9	4,7
indice	100		102,6		125,5		147,7	
Olanda	74,4	4,9	75,7	5,1	69,9	4,4	50,0	2,8
indice	100		101,7		93,9		67,2	
Norvegia	71,6	4,7	62,3	4,2	80,2	5,0	64,8	3,6
indice	100		87,0		112,0		90,5	
Polonia	43,4	2,8	31,4	2,1	27,2	1,7	31,4	1,8
indice	100		72,3		62,6		72,3	
U.R.S.S.	7,1	0,5	9,9	0,7	27,7	1,7	53,2	3,0
indice	100		139,4		390,1		749,2	
Cehoslovacia	16,3	1,1	14,9	1,0	15,0	0,9	19,0	1,1
indice	100		91,4		92,0		116,5	
Japonia	91,2	5,9	110,6	7,5	124,6	7,8	125,4	7,0
indice	100		121,2		136,6		137,5	
Coreea	44,9	2,9	44,1	3,0	49,4	3,1	62,1	3,5
indice	100		98,2		110,0		138,2	
S.U.A.	198,2	12,9	163,0	11,0	209,5	13,2	232,9	13,0
indice	100		82,2		105,7		117,5	
Chile	165,4	10,8	69,8	4,7	83,1	5,2	175,9	9,8
indice	100		42,2		50,2		106,3	
Total	1 488,8	97,1	1 412,2	95,6	1 527,4	96,9	1 719,2	95,2
indice	100		94,8		102,5		115,4	

* Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. Berlin, 1936, partea a II-a, p. 68–69.

Tabela 11

PRODUCȚIA DE SĂRURI DE POTASIU *

Țara producătoare	1929			1934		
	Substanță fizică, mii t	K_2O		Substanță fizică, mii t	K_2O	
		mii t	struct., %		mii t	struct., %
I. Germania	13 316	1 483	69,9	9 617	1 179	62,7
indice	100	100		72,2	79,5	
II. Franța	3 125	492	23,2	2 054	379	20,1
indice	100	100		65,7	77,0	
III. Polonia	359	64	3,0	302	56	2,9
indice	100	100		84,1	87,5	
IV. Spania	244	24	1,1	885	132	7,0
indice	100	100		362,7	550,0	
V. Japonia	5,4	1,2	—	9,3	2,0	—
indice	100	100		172,7	166,6	
VI. S.U.A.	98	56	2,8	250	131	7,3
indice	100	100		255,1	239,9	
VII. Total	17 147,4	2 120,2	100,0	13 117,1	1 879,0	100,0
indice	100	100		76,4	88,6	

* Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. Berlin 1936, partea a II-a, p. 68–69.

aspecte, răsturnînd complet imaginea și relevînd victoria economiei socialiste și în industria de îngrășăminte minerale. Așa, de pildă:

— În anul agricol 1958/1959, printre marii producători de îngrășăminte cu fosfor se numără S.U.A., U.R.S.S., Franța și R.F.G.,* iar în anul agricol 1959/1960, printre marii producători de îngrășăminte cu potasiu se citează S.U.A., R.D.G. și R.F.G., Franța, U.R.S.S. și Spania, urmați de Israel și Chile*.

— U.R.S.S. și S.U.A. sînt cele mai mari țări consumatoare de fosfați naturali, măcinați, folosind împreună 56% din consumul mondial*.

— În anul 1934, U.R.S.S. ocupa locul al zecelea în producția mondială de îngrășăminte cu azot, pentru ca în 1939 să apară pe locul cinci, iar în prezent să se plaseze pe locul trei, după S.U.A. și R.F.G.**

— O preocupare deosebită se acordă în U.R.S.S. fabricării îngrășămintelor minerale cît mai concentrate în elemente nutritive, așa cum reiese din datele prezentate în tabela 12 pentru îngrășămintele cu azot.

— În U.R.S.S. consumul de îngrășăminte cu azot înregistrează, în raport cu consumul mondial, creșteri superioare, ponderea acestuia crescînd continuu (fig. 5).

— Creșterile înregistrate de producția de îngrășăminte minerale din țările lagărului socialist, în frunte cu Uniunea Sovietică, sînt într-adevăr spectaculoase (tabela 13).

În revistele de specialitate sînt citate noi realizări în industria de îngrășăminte minerale. Așa, de pildă:

— pentru atingerea nivelului de producție prevăzut în anul 1965, de 1 600 000 t îngrășăminte minerale, în R. P. Bulgaria se mărește Combinatul chimic de la Dimitrovgrad și se construiește o nouă uzină de îngrășăminte cu azot la Stara Zagora*;

— la începutul anului 1960, uzinele Leuna « Walter Ulbricht » din R. D. Germană produceau anual aproximativ 300 000 t N, acoperind 90% din necesar; pînă în anul 1965, producția de îngrășăminte cu azot se va dezvolta la aproximativ 400 000 t N anual, prin intrarea în funcțiune a noi instalații de uree și azotat**;

— în R. P. Ungară, producția de îngrășăminte minerale a crescut considerabil în anii puterii populare; pînă în anul 1965, producția va crește la 720 000 t anual, prin modernizarea Uzinei de la Pet, prin dublarea capacității la Combinatul de la Borșod și prin punerea în funcțiune a Combinatului chimic de la Izolnok, pe Tisa***.

★

Alături de producția de îngrășăminte minerale a țărilor din lagărul socialist se înscrie și tînăra noastră industrie de îngrășăminte, creație a regimului de democrație populară.

În Romînia, țară așa-zisă eminamente agricolă, în anul 1938 se fabricau, la Baia Mare, 13 500 t superfosfat — care se exportau în cea mai mare parte — și cîteva mii de tone de cianamidă de calciu,

* K l e m a, F. Producția și consumul mondial de îngrășăminte. Chemische Rundschau, nr. 12, 14 și 15, 1962.
** Centrul de Documentare M.I.P.C. Noutăți economice nr. 1, 1961.

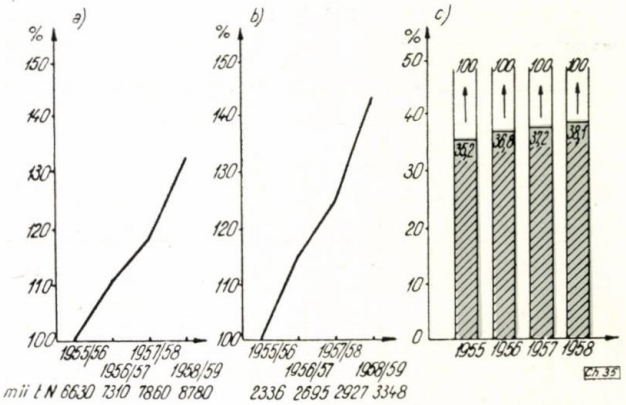


Fig. 5. Dinamica consumului de îngrășăminte cu azot: *a* — pe plan mondial*; *b* — în U.R.S.S.**; *c* — participarea consumului U.R.S.S. la consumul mondial.

* K l e m a, F. Producția și consumul mondial de îngrășăminte. Chemische Rundschau nr. 15,1962.
** Centrul de Documentare M.I.P.C. Noutăți economice nr. 1, 1961.

Tabela 12

STRUCTURA PROCENTUALĂ A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT ÎN U.R.S.S.*

Sortimentul	1959	1965
Azotat de amoniu	75,4	56,4
Îngrășăminte complexe	—	8,0
Uree	—	3,3
Îngrășăminte lichide (100% NH_3)	2,0	5,4
Sulfat de amoniu	22,1	18,5
Clorură de amoniu	—	4,4
Diverse	0,5	1,0
Total	100,0	100,0

* Jurnal prikladnoi himii, nr. 10, 1960, p. 2 153.

* Rev. Chim. nr. 6, 1960.
** Chemische Industrie nr. 11, 1960.
*** Rev. Chim. nr. 10, 1960.

Tabela 13

CÎTEVA DATE PRIVIND PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE ÎN ȚĂRILE LAGĂRULUI SOCIALIST

Țara	Sortimentul	U/M	Anul			
			1940	1959	1960	1965
U.R.S.S. [1]	Total îngrășăminte	mii t	3 238	12 900	13 800	31 000
		indice	100	403	431	969
				1958	1961	1965
R.D.Germană [2]	Îngrășăminte cu azot, exprimat în N	mii t	—	320	342	386
		indice	—	100	107	121
	Îngrășăminte cu fosfor, exprimat în P_2O_5	mii t	—	136	193	284
		indice	—	100	142	209
	Îngrășăminte cu potasiu, exprimat în K_2O	mii t	—	1 528	1 600	2 128
		indice	—	100	105	139
			1948	1954	1957	1960
R. S. Cehoslovacă [3]	Îngrășăminte cu azot, exprimat în N	mii t	22,5	38,8	74,4	140,0
		indice	100	172	330	622
	Îngrășăminte cu fosfor, exprimat în P_2O_5	mii t	57,4	84,2	110,4	147,0
		indice	100	145	192	256
			1952	1958	1962	1965
R. P. Bulgaria [4]	Total îngrășăminte	mii t	55	202	900	1 600
		indice	100	367	1 636	2 902
			1949	1955	1960	1965
R. P. Polonă [5]	Îngrășăminte cu azot, exprimat în N	mii t	74	154	290	480
		indice	100	211	392	648
	Îngrășăminte cu fosfor, exprimat în P_2O_5	mii t	74	132	205	350
		indice	100	172	277	466
			1938	—	1958	1965
R. P. Ungară [6]	Îngrășăminte cu 18% P_2O_5	mii t	30	—	205	650
		indice	100	—	683	2 166
	Îngrășăminte cu 20,5% N	mii t	—	—	160	720
		indice	—	—	100	450
			1949	—	1962	1967
R. P. Chineză [7]	Total îngrășăminte	mii t	27	—	5 000–7 000	15 000
		indice	—	—	100	300-214
			1956	1959	1961	1967
R. P. Coreeană [8]	Total îngrășăminte	mii t	195	391	630	1 700
		indice	100	201	323	872

1. Rev. Chim. nr. 9, 1961; *2.* Centrul de Documentare M.I.P.C. Noutăți economice, nr. 5, 1961; *3.* Rev. Chim. nr. 10, 1960; *4.* Rev. Chim. nr. 6, 1960; *5.* Rev. Chim. nr. 7, 1961; *6.* Rev. Chim. nr. 6, 1961; *7.* Centrul de Documentare M.I.P.C. Noutăți economice, nr. 1, 1961; *8.* Probleme economice nr. 10, 1961.

la Tîrnăveni, într-o instalație ce s-a dezafectat la sfîrșitul aceluiași an — ca urmare a concurenței trusturilor capitaliste. În momentul naționalizării, producția de îngrășăminte minerale din țara noastră era reprezentată prin infima cantitate de 1 000 t anual de superfosfat (corespunzînd la 180 t P_2O_5 obținute într-o instalație rudimentară, la Valea Călugărească)*.

Imediat după naționalizare, prin directivele trasate, cum și prin atenția deosebită ce s-a dat de către partid și guvern dezvoltării industriei chimice, s-au pus bazele unei puternice industrii de îngrășăminte minerale (tabela 14).

De la începutul primului plan cincinal (1951) și pînă în anul 1960 inclusiv, producția de îngrășăminte cu fosfor a crescut de peste 42 de ori. În anul 1953 apare și producția de îngrășăminte cu azot, care în decurs de opt ani crește de 50 de ori.

Pînă în prezent, necesarul de îngrășăminte cu potasiu a fost acoperit numai din import. În ultimii ani au fost descoperite, în Moldova, importante zăcăminte de săruri de potasiu. Actualmente, făcîndu-se lucrările de determinare a rezervelor și proiectarea exploatării, se poate prevedea ca producția industrială de îngrășăminte cu potasiu să înceapă după anul 1965*.

* Florescu, M. Sarcinile industriei chimice în sporirea producției agricole. Probleme economice nr. 9, 1962, p. 15–33.

* Florescu, M. Sarcinile industriei chimice în sporirea producției agricole. Probleme economice nr. 9, 1962, p. 15–33.

Tabela 14

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE ÎN R.P.R.*

Anul	Îngrășăminte cu fosfor, 100% P_2O_5		Îngrășăminte cu azot, exprimat N	
	t	dinam.,%	t	dinam., %
1948	179	—	—	—
1950	649	—	—	—
1951	1 232	100	—	—
1952	454	37	—	—
1953	1 666	135	375	100
1954	3 697	300	3 540	940
1955	7 363	598	3 382	901
1956	8 762	711	3 934	1 049
1957	11 945	970	6 280	1 674
1958	19 328	1 569	9 599	2 559
1959	43 608	3 540	8 469	2 258
1960	52 081	4 227	18 940	5 050

* Direcția centrală de statistică. Anuarul statistic al R.P.R. 1961, p. 134—135.

Dacă în perioada primului plan cincinal (1951—1955) s-au pus bazele industriei de îngrășăminte minerale, în anii următori se poate vorbi de o dezvoltare vertiginoasă a producției (tabela 15).

Analizînd cifrele prezentate în tabela 15, se constată:

— în ultimii șapte ani, producția de îngrășăminte cu azot a crescut de aproape 14 ori, iar producția de îngrășăminte cu fosfor, de aproape 11 ori;

— din anul 1959, anul de referință pentru realizările actualului plan șesenal, conform Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., industria de îngrășăminte minerale, exprimată în substanță activă, va crește de 9,6 ori, creșterea la îngrășăminte cu azot (100% N) fiind de 33 ori, iar la îngrășăminte cu fosfor (100% P_2O_5) de peste 5 ori;

— prin capacitățile instalate pînă în anul 1965 se va realiza un salt cantitativ numai în decurs de doi ani (1965—1967), industria de îngrășăminte minerale (exprimată în *S.A.*) crescînd cu 80%, creșterea fiind provocată, în special, de creșterea producției de îngrășăminte cu azot.

Din anul 1953 — anul apariției producției de îngrășăminte cu azot — pînă în anul 1967, structura producției de îngrășăminte minerale (fig. 6) indică în mod evident preferința pentru îngrășămintele cu azot. Cu excepția anului 1959, cînd producția de îngrășăminte cu fosfor prezintă un salt cantitativ, producția de îngrășăminte cu azot (exprimată în 100% N) participă în procente din ce în ce mai mari în producția de îngrășăminte minerale (exprimată în 100% *S.A.*); de la o participare de 18,3%, în 1953, acestea vor atinge o participare de 64,4% în anul 1967.

Tabela 15

CREȘTEREA VERTIGINOASĂ A PRODUCȚIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE MINERALE ÎN R.P.R.

1. Anul	2. Îngrășăminte cu azot				9 Îngrășăminte cu fosfor				16 Îngrășăminte total			
	3 Substanță brută		4 Substanță activă		10 Substanță brută		11 Substanță activă		17 Substanță brută		18 Substanță activă	
	5 mii t	6 dinam., %	7 mii t	8 dinam., %	12 mii t	13 dinam., %	14 mii t	15 dinam., %	19 mii t	20 dinam., %	21 mii t	22 dinam., %
1955*	12,5	100	3 3 2	—	41,0	100	7 363	—	53,5	100	10 745	—
1959**	...	—	8 469	100	...	—	43 608	100	...	—	52 077	100
1961*	100,7	808	29 842	352	314,0	766	56 510	130	414,7	775	86 352	166
1962* (prevederi)	174,0	1 392	54 800	647	450,0	1 089	81 000	186	624,0	1 166	135 800	261
1965* (directive)	...	—	280 000	3 306 / 100	...	—	220 000	504 / 100	1 660	3 103 / 100	500 000	960 / 100
1967* (prevederi)	...	—	580 000	207	...	—	320 000	145	2 630	158	900 000	180

* Florescu, M. Sarcinile industriei chimice în sporirea producției agricole. Probleme economice nr. 9, 1962, p. 15—33.
** Tabela 14.

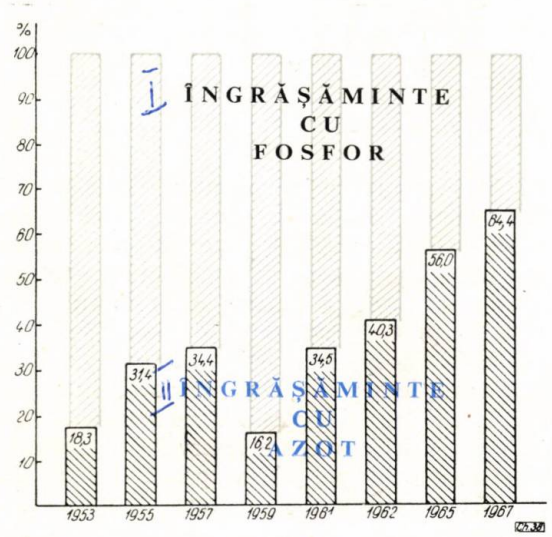


Fig. 6. Structura procentuală a producției de îngrășăminte minerale, exprimată în substanță activă, în R.P.R.

Atingerea pînă în anul 1965 a unui nivel de producție de 500 000 t anual de substanță activă în îngrășăminte minerale va reprezenta un consum de 150...200 kg/ha pămînt arabil și va constitui o contribuție efectivă la creșterea considerabilă a producției agricole din țara noastră.

Prin industrializarea socialistă a țării a fost creată o puternică bază tehnică-materială pentru dezvoltarea economiei naționale, inclusiv a agriculturii. Marea producție agricolă nu poate fi concepută fără mecanizare și chimizare, fără mijloacele agrotehnicii moderne. Prin realizarea sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. privind producția de îngrășăminte minerale, toți cei ce lucrează în fabricile de îngrășăminte, în cercetarea și proiectarea acestora, se încadrează în directiva: desăvîrșirea construcției socialiste la noi în țară.

537.1562/63

Obținerea siliciului de înaltă puritate într-o instalație experimentală SIP-4

I. Niederkorn

Diamanta Laudoniu

A. Wohl

R. Teodorescu

N. Popescu

Siliciul de înaltă puritate, avînd proprietăți semiconductoare, este materia primă pentru redresoare de putere, tranzistoare, diode, termorezistențe etc. Principalul avantaj al dispozitivelor semiconductoare pe bază de siliciu față de cele de germaniu constă în aceea că ele pot funcționa la temperaturi pînă la 180°C, în timp ce cele de germaniu funcționează numai pînă la 80°C. În afară de aceasta, siliciul brut este un material mult mai accesibil decît germaniul, avînd o concentrație de 27% în scoarța pămîntului, față de 0,0007% a germaniului. Avînd în vedere numai aceste aspecte, dispozitivele semiconductoare pe bază de siliciu au perspective de aplicare din ce în ce mai largi.

Prepararea siliciului de înaltă puritate se bazează pe purificarea în mai multe trepte a siliciului metalurgic. Comune pentru aceste metode sînt prepararea unui compus al siliciului (clorură, iodură, hidroclorură, hidrură), purificarea prin distilare, recristalizare, topire zonală, adsorbție etc. și descompunerea termică sau reducerea lui, obținîndu-se siliciu de înaltă puritate sub formă de granule sau bare [1, 2, 3, 4, 5]. În principiu, toate metodele sînt egale în privința limitelor de puritați care se obțin, însă realizarea tehnică a procedeului, aspectele economice, destinația siliciului și specificul local determină aplicarea uneia sau a alteia.

În construirea instalației experimentale pentru efectuarea cercetărilor, autorii au considerat că metoda cu triclorsilan este cea mai accesibilă, cea mai economică și suficient de eficace, în privința purificării, pentru a fi aplicată. La începutul lucrărilor s-a ținut seamă de literatura de specialitate, precum și de experiența acumulată în această problemă la nivel de laborator în țara noastră [5, 27]. În principiu, această metodă constă în sinteza triclorsilanului, $HSiCl_3$ (TCS), din siliciu metalurgic și acid clorhidric gazos, purificarea lui în aparatură de cuarț prin distilări duble sau triple, combinate cu o purificare prin adsorbție, complexarea sau hidroliza impurităților și reducerea triclorsilanului cu exces de hidrogen la 1 100°C pe filament de tantal, pe tub de cuarț sau filament de siliciu.

Toate procedeele avînd ca bază TCS, publicate pînă în prezent, se deosebesc între ele prin modul realizării tehnice, prin numărul și succesiunea operațiilor de purificare, prin condițiile de reducere etc. Instalația și procedeul prezentate în cele ce urmează au un specific bine definit și se bazează pe cercetările de laborator efectuate la ICECHIM și ICET în cursul anilor 1959—1961.

1. Sinteza triclorsilanului

Sinteza triclorsilanului se bazează pe reacția chimică:

$$Si + 3HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2 + 40 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

Nu se cunoaște în ce condiții decurge această reacție în mod exclusiv. În practică, alături de triclorsilan, se formează întotdeauna și tetraclorură de siliciu, di- și monoclorsilan, probabil și silani.

Temperatura are o influență hotărîtoare asupra proporției în care se formează aceste substanțe. La temperaturi de la 220 pînă la 300°C se obțin mai ales clorsilani, respectiv triclorsilan. Peste 450°C rezultă în cea mai mare parte tetraclorură de siliciu [6]. În cercetările efectuate s-a constatat că temperatura optimă pentru formarea TCS este de 280—300°C.

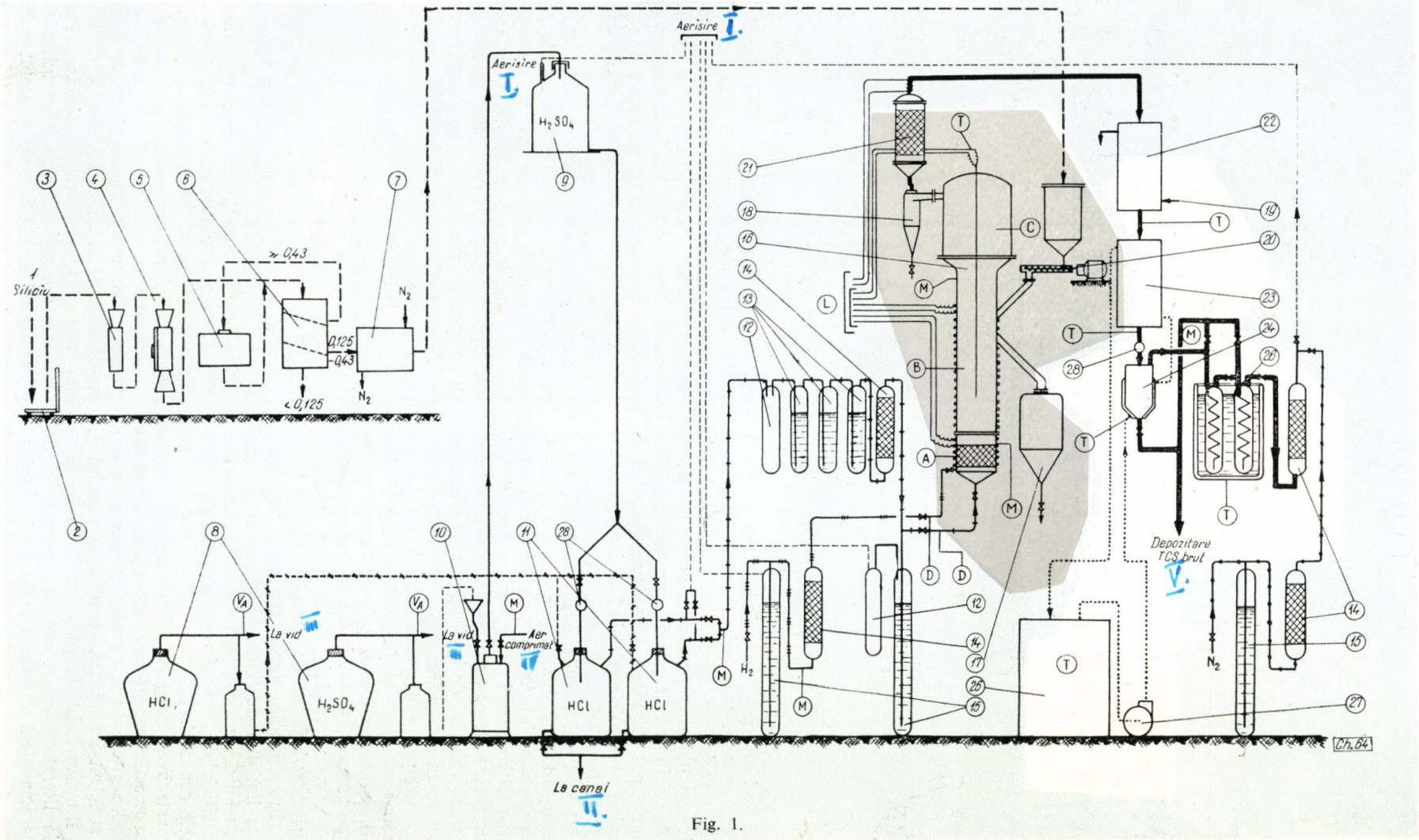

Aerisire I.
Aerisire I.
H_2SO_4
9
Siliciu
> 0,43
0,125
0,43
< 0,125
N_2
HCl
H_2SO_4
La vid III
La vid III
Aer comprimat IV
HCl
HCl
H_2
Depozitare TCS brut V.
Ch. 64
Le canal II.

Fig. 1.

Catalizatorii, ca de exemplu Cu sau Cu_2Cl_2 au, de asemenea, influență asupra compoziției produsului [6, 7, 8].

Astfel, autorii au verificat că, la 240—250°C, se poate obține în prezența cuprului un conținut în TCS egal cu cel rezultat la 280—300°C fără catalizatori. Atmosfera în care au loc aceste reacții influențează compoziția TCS brut. Diluarea acidului clorhidric gazos cu hidrogen favorizează formarea preferențială a TCS. În experiențele prealabile s-a constatat că la un adaos de hidrogen în acid clorhidric gazos într-un raport de 1/3 pînă la 1/5 se obțin rezultate mai bune. S-a stabilit că o asemenea diluare a acidului clorhidric gazos cu azot nu are același efect.

Realizarea tehnică a reacției se face de obicei în reactoare de cuarț, de fontă sau de oțel, în pat fix sau în pat fluidizat. Deoarece patul fluidizat prezintă avantaje în privința contactului dintre gaz și particulele solide, a omogenizării temperaturii și a realizării unui procedeu continuu, încercările de laborator s-au efectuat în acest sens.

Materialul de construcție a instalației prezentat este oțelul (OL-38) și oțelul inoxidabil (V2A), fiind cele mai accesibile pentru confecționarea instalațiilor cu dimensiuni mai mari. Deoarece în literatura de specialitate nu sînt suficiente date referitoare la această problemă era important să se lămurească, în încercările experimentale, în ce măsură materialele de construcție rezistă la acțiunea corosivă a substanțelor folosite și obținute și în ce măsură ele impurifică triclorsilanul brut.

Materiile prime folosite pentru sinteza TCS au fost:

— Siliciul metalurgic măcinat și sortat la dimensiuni între 0,12 și 0,40 mm, cu un conținut de siliciu de aproximativ 98%. Analizele spectrografică și chimică au arătat următoarele impurități: Fe = 1,06%; Al = 0,53%; P = 0,17%; B = 0,01—0,001%; Ni = 0,001%; Ca = 0,40%; Ti = 0,11%; Mn = 0,16%.

— Acidul clorhidric tehnic cu $d \simeq 1{,}17$.

— Acidul sulfuric de acumulatori cu $d = 1{,}83$.

Schema instalației și modul ei de funcționare se prezintă în figura 1. Siliciul tehnic este sfărîmat în concasorul *3* pînă la dimensiuni de ~ 15 mm, măcinat în moara cu pinteni *4* și moara cu bile *5* pînă la dimensiuni de 0,1 mm, și apoi sortat la vibratorul cu site *6*, de unde rezultă granulația necesară la sinteza TCS.

Siliciul astfel pregătit la granulația de 0,12—0,40 mm și uscat în curent de azot timp de ~ 5—6 ore în uscătorul *7* este încărcat în buncărul de alimentare *19*.

Acidul clorhidric gazos este obținut în instalația de generare (*9—11*) din acid clorhidric și acid sulfuric tehnic. Acidul clorhidric tehnic se încarcă în generatoarele *11*, care lucrează alternativ, iar acidul sulfuric se încarcă cu ajutorul monjusului *10* în vasul *9*, confecționat din polietilenă. Acidul sulfuric din vasul *9* se scurge printr-un tub de polietilenă în generatoarele din sticlă *11*, peste acidul clorhidric. Debitul de acid sulfuric este reglat cu ajutorul unor robineți din polietilenă.

Acidul clorhidtic gazos generat în *11* se usucă, trecînd prin barbooarele cu acid sulfuric *13* și coloana cu silicagel *14*. Vasele *15* sînt supape de siguranță pentru evacuarea eventualelor excese de acid clorhidric gazos. Aparatul în care acidul clorhidric reacționează cu siliciul este un reactor metalic vertical, prevăzut la partea inferioară cu o placă perforată.

Inițial, instalația este bine uscată prin purjare cu azot uscat și cald. Se încarcă apoi reactorul cu siliciu, se încălzește pînă la temperatura de reacție de 280°C și se purjează timp de ~ 5 ore. Acidul clorhidric gazos uscat, curat sau amestecat cu hidrogen, este introdus pe la partea inferioară a reactorului sub placa perforată cu un debit măsurat cu ajutorul fluometrului *D*. Debitul este astfel ales încît să asigure o fluidizare convenabilă a masei de siliciu.

În continuare, după inițierea reacției, siliciul se alimentează continuu în reactor, deasupra stratului fluidizat, cu un debit corespunzător producției aparatului, cu ajutorul șnecului *20* cu turația reglată. Reactorul este confecționat din oțel OL-38, avînd o înălțime de 1 300 mm și diametrul de 80 mm; el este compus dintr-un preîncălzitor cu umplutură din inele ceramice *A*, reactorul propriu-zis *B* și separatorul de praf cu șicane *C*. Capacitatea reactorului este de ~ 15 kg TCS/zi. Reactorul este prevăzut la partea inferioară cu o placă metalică perforată, prin care gazele sînt repartizate uniform în stratul de siliciu.

Descărcarea cenușii rezultate din reacție se face prin buncărul de golire *17*.

Încălzirea se face cu ajutorul unei rezistențe de Cr-Ni la exteriorul reactorului. Temperatura se măsoară cu un termometru cu rezistență *T* și se reglează cu ajutorul unui logometru *L*.

Gazele care ies din reactor parțial desprăfuite intră în ciclonul *18* și în camera de desprăfuire *21*, umplută cu vată de sticlă, unde se reține și ultimele particule de solid antrenate. În continuare, gazele se răcesc în răcitorul cu apă *22*, și apoi se condensează parțial în condensatorul *23*, răcit cu sola debitată de grupul frigorific *25*. În vasul separator de picături *24*, prevăzut cu manta de răcire, se separă TCS brut, iar gazele necondensate pînă aici intră în trapele de răcire *26* cu zăpadă carbonică în acetonă la —60°C.

Gazele reziduale necondensate ies prin tubul de uscare *14* cu $CaCl_2$ și sînt dirijate pe conducte de aerisire. TCS brut colectat se descarcă discontinuu.

Conținutul TCS în produsul finit s-a determinat prin măsurarea volumului de hidrogen degajat din TCS brut în contact cu o soluție de NaOH, după reacția:

$$HSiCl_3 + 4NaOH \rightarrow H_2 + Na_2SiO_3 + 2NaCl + H_2O + HCl. \quad (2)$$

Volumul hidrogenului degajat este proporțional cu conținutul triclorsilanului în produs. Produsul brut a conținut pînă la 90% $HSiCl_3$.

Prin analiza spectrografică semicantitativă a TCS brut s-au detectat următoarele impurități: Ca 10^{-4} %; Cu 10^{-4} %; Al 10^{-3} %; Ti 10^{-1}—10^{-2} %; Fe 10^{-3} %. (Impurități ca B, P, As nu au putut fi detectate deși erau prezente.)

2. Purificarea triclorsilanului

În literatura de specialitate și în special în literatura de brevete sînt publicate numeroase metode de purificare avansată a TCS [9—25].

Metoda cea mai recomandată este distilarea dublă. Se relatează aplicarea adsorbției pe alumină activată, pe silicagel activat, pe hidroxid de fier [26], celuloză [12] etc. și, de asemenea, complexarea impurităților cu nitrobenzen, trifenilclormetan, acetonitril etc. Nu reiese însă din datele publicate eficacitatea comparativă a acestor procedee, deoarece nu sînt încă definitivate metodele de analiză certe la concentrații atît de mici ca $10^{-4}-10^{-5}\%$. Criteriile certe de apreciere a purității sînt rezistivitatea și durata de viață a purtătorilor de sarcini măsurate pe siliciu monocristalin, care se obține după reducerea triclorsilanului cu hidrogen și prepararea monocristalelor. Deoarece după purificarea avansată a TCS urmează numeroase operații susceptibile de impurificări nu se poate discerne clar efectul purificării.

Autorii au considerat că, în principiu, metodele fizice de separare sînt cele mai eficace deoarece se exclud eventualele impurificări cu substanțe de complexare. Cu toate acestea nu pot fi excluse posibilitățile aplicării unor substanțe de complexare de exemplu cu trifenilclormetan [21], care formează cu triclorura de bor un complex destul de stabil.

În tabela 1 se dau unele proprietăți fizice ale componenților TCS brut.

După cum se vede din tabela 1 singura impuritate mai volatilă decît TCS este BCl_3, avînd o temperatură de fierbere de 12,5°C. Rezultă că distilarea trebuie să fie fracționată, separîndu-se pe de o parte tetraclorura de siliciu împreună cu impuritățile mai puțin volatile decît triclorsilanul, iar, pe de altă parte, îndepărtîndu-se triclorura de bor împreună cu clorsilanii mai volatili.

Literatura de specialitate [9] recomandă realizarea distilării în două trepte. Prima distilare are drept scop separarea TCS de $SiCl_4$ și de impuritățile mai puțin volatile decît TCS. Prin a doua distilare se urmăresc separarea BCl_3, precum și îndepărtarea mai avansată a impurităților mai greu volatile, separînd un cap, un miez și o coadă de distilare.

Referitor la cea de-a doua distilare, din literatura de specialitate rezultă că ea se poate realiza numai în aparatură de cuarț, cu umplutură de cuarț, în vederea evitării impurificării TCS cu bor din sticla care conține borosilicați.

Pentru prima distilare se pare că este utilizabilă sticla cu umplutură de metal, de exemplu molibden, pentru a micșora suprafața de contact a TCS cu sticla.

Din literatura de specialitate nu rezultă condițiile optime de distilare în vederea îndepărtării celei mai eficace și totodată celei mai economice a impurităților. Se impune ca la o eficacitate dată a coloanei să se cunoască raportul de reflux optim, precum și fracțiunile necesare pentru atingerea unei concentrații admisibile a impurităților.

Paralel cu încercările de laborator s-au efectuat în acest sens unele calcule teoretice [25]. S-au dedus formule privind rectificarea discontinuă a unor amestecuri binare, ideale, în cazul cînd concentrațiile în component volatil, respectiv nevolatil, sînt foarte mici.

Aceste formule permit:

— determinarea numărului de talere teoretice pentru orice raport de reflux;

— calculul variației compoziției amestecului, în funcție de cantitatea de distilat colectat.

Ca exemple numerice s-au calculat:

a) Procentajele de TCS care se pot obține prin rectificare discontinuă, astfel ca reziduul rămas după distilare să fie de 10^7 ori mai sărac în BCl_3 decît amestecul inițial.

b) Rapoartele de reflux și numerele de talere teoretice necesare pentru separarea unor cantități variabile de cap de distilare de 10^5 ori mai sărace în PCl_3 decît $SiCl_4$ introdusă inițial în blaz.

Rezultatele calculelor arată că:

a) În cazul îndepărtării BCl_3 este necesar să se lucreze cu rapoarte de reflux egale cel puțin cu 25.

b) În cazul îndepărtării PCl_3, recuperarea a 50—90% din încărcătura inițială a blazului este posibilă în coloane cu un număr de talere teoretice cuprins între 44 și 75, lucrîndu-se cu rapoarte de reflux de 5—10.

Valabilitatea formulelor deduse este condiționată de constanța volatilității relative la diluții infinitezimale ale componentului prezent ca impuritate.

Instalația de distilare este prezentată în figura 2. Triclorsilanul brut se introduce în blazul *1* de 10 l al instalației de distilare din sticlă. Coloana de rectificare *2* este umplută pe treimea inferioară cu spire de cupru, iar pe partea superioară cu spire de molibden. Capul de coloană *3* este prevăzut cu un termometru *T* și cu un dispozitiv electromagnetic de reglare automată a raportului de reflux (temporizator: 5). Răcirea refrigerentului *4* din capul coloanei se face cu apă de 5—10°C. Capul de coloană comunică cu atmosfera printr-un turn umplut cu silicagel *6* și unul cu oxid de calciu *7*, acesta din urmă servind pentru neutralizarea gazelor necondensate. Colectarea distilatului se face în trapa de sticlă *8*, răcită la —20 pînă la —40°C.

Tabela 1

UNELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE COMPONENȚILOR TRICLORSILANULUI BRUT

Componentul	p.t., °C	p.f., °C	Densitatea
SiH_4	—185	—111,90	0,68 (la —182°C)
H_3SiCl	—118,1	— 30,4	1,145 (la —113°C)
H_2SiCl_2	—122	+ 8,3	1,42 (la —122°C)
$HSiCl_3$	—126,5	+ 31,8	1,35 (la 0°C)
$SiCl_4$	— 70	+ 57,6	1,48 (la 20°C)
BCl_3	—107	+ 12,5	2,99 (la (20°C)
$AsCl_3$	— 18	+130,2	2,16 (lichid)
$AsCl_5$	— 40	—	—
PCl_3	—111,8	+ 74,2	1,57 (la 20°C)
PCl_5	+166,8 (sub presiune)	+162 (subl.)	4,65 (la 298°C)
$POCl_3$	+ 2	+105,31	1,69 (la 20°C)
$FeCl_3$	+ 2,82	+315	2,80 (la 20°C)
$TiCl_4$	— 32	+136,4	1,73 (lichid)
Al_2Cl_6	+190 (la 2,5 at)	+183 (subl.)	1,31 (lichid)
$CuCl_2$	+498	+993 (desc.)	3,05 (la 20°C)

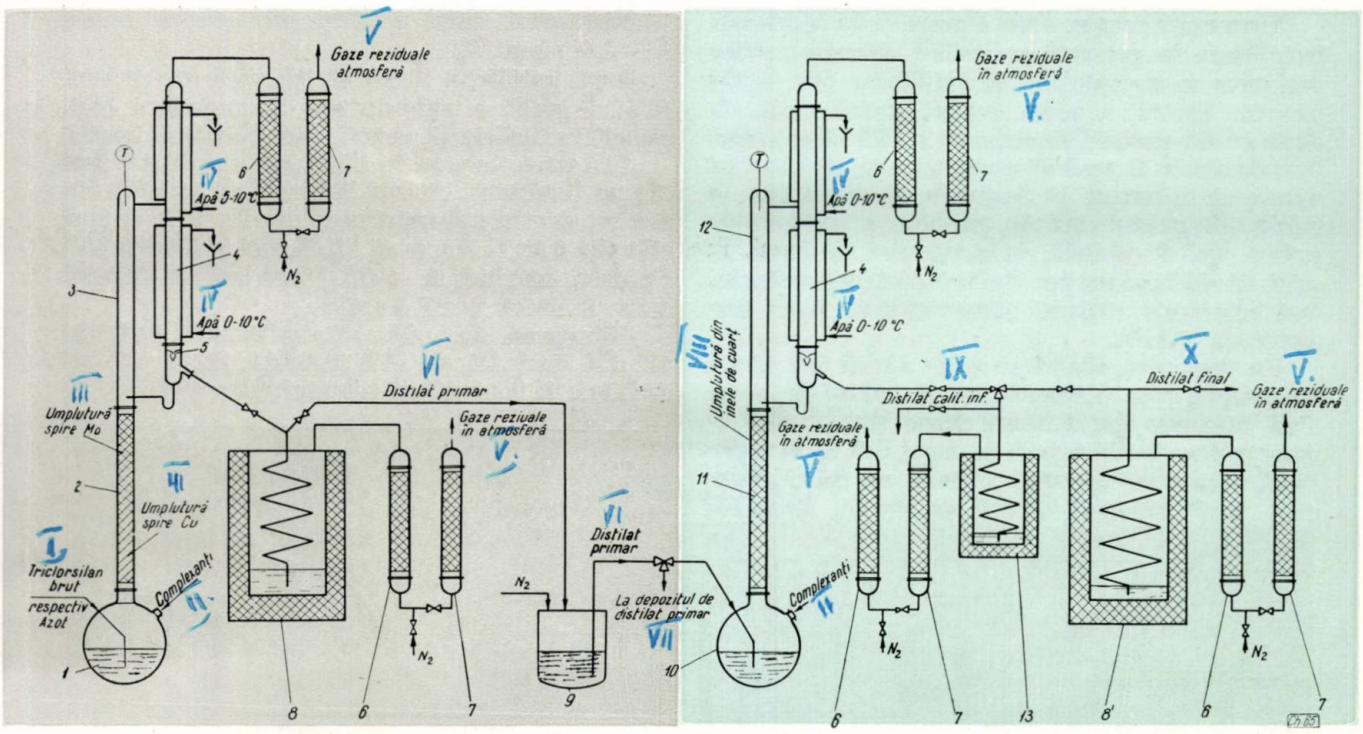


Fig. 2.

Trapa comunică cu atmosfera tot prin coloane cu silicagel, respectiv oxid de calciu.

După umplerea blazului se distilă sub reflux total pînă la atingerea temperaturii de 31,2°C a vaporilor din capul de coloană. Distilarea continuă apoi la raportul de reflux 3,5 : 1, pînă cînd temperatura vaporilor ajunge la 40°C.

Transvazările de triclorsilan o dată distilat din trapă în vasul de depozitare *9*, iar de aici în blazul de cuarț, se fac printr-un sistem de monjus, gazul de presare fiind azotul din butelii, trecut printr-o coloană de silicagel.

Triclorsilanul o dată distilat se încarcă în blazul *10* de 2,5 l al instalației de distilare din cuarț. Aceasta este confecționată în întregime din cuarț, inclusiv umplutura formată din inele tip Rashig. În distilatorul de cuarț are loc înainte de toate îndepărtarea triclorurii de bor conținută în triclorsilan. Aceasta se face după două metode:

— fie distilînd la un raport de reflux 25 : 1 și eliminînd 30—40% din încărcătura inițială (această fracțiune se prinde în trapa de sticlă *13* răcită la —20 pînă la —40°C);

— fie adăugînd triclorsilanului introdus în blaz o substanță complexantă și distilînd apoi la un raport de reflux 8 : 1. În acest din urmă caz, tot distilatul se colectează în trapa de cuarț *8'*, fiind practic lipsit de triclorură de bor.

Distilarea continuă pînă cînd în blaz rămîne un reziduu de circa 10—15% raportat la încărcătura inițială.

Răcirea condensatorului *4*, comunicarea instalației, a trapelor etc. cu atmosfera se realizează ca și în cazul instalației de sticlă, cu deosebirea că, între coloanele de silicagel *6* și capul de coloană *12*, respectiv trapa *8'*, este intercalat un strat de vată de cuarț pentru desprăfuire.

Înainte de punerea în funcțiune, instalațiile se purjează cu azot uscat și desprăfuit.

3. Reducerea triclorsilanului cu hidrogen

Peste 700°C, triclorsilanul începe să se descompună cu formarea siliciului. Caracterul siliciului format depinde de temperatură. Astfel la temperaturi de 700—800°C se produce o pulbere brună, formată probabil din siliciu amorf. Pe măsura creșterii temperaturii, depunerea capătă aspect metalic compact, lucios în spărtură. Intervalul optim de temperatură este cuprins între 1 100 și 1 150°C.

Reacția după care se descompune triclorsilanul este următoarea:

$$4HSiCl_3 \rightarrow Si + 3SiCl_4 + 2H_2. \qquad (3)$$

Randamentul teoretic al descompunerii după această reacție este de 25%.

Se obțin randamente mai ridicate atunci cînd se lucrează cu un amestec de H_2 și TCS, ajungîndu-se la valori pînă la 70%. În acest caz, la formarea siliciului participă și reacția:

$$HSiCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl. \qquad (4)$$

Deoarece în gazele care părăsesc spațiul de reacție se găsesc deopotrivă $SiCl_4$, HCl și H_2 este dovedit că ambele reacții iau parte la procesul de formare a depozitului de siliciu.

Studiile publicate arată că randamente bune se obțin la rapoarte molare $H_2/HSiCl_3$ de 30/1 pînă la 60/1 [10].

Forma sub care se obţin depozitele de siliciu este hotărîtoare în procesul prelucrării ulterioare, adică realizarea monocristalului şi purificarea prin topire zonară. Pentru a uşura aceste operaţii este de dorit ca din procesul de reducere a TCS să se obţină bare de siliciu. O posibilitate pentru obţinerea barelor constă în reducerea pe filamente de tantal sau de siliciu. În primul caz se produce o impurificare redusă, însă inevitabilă, de la suportul de tantal. În cel de-al doilea caz se pot obţine purităţi mai avansate, însă tehnologia obţinerii filamentelor de siliciu este destul de dificilă.

De asemenea, siliciul se poate obţine sub formă de granule prin depunerea lui pe tuburi de cuarţ. Deşi granulele pot fi foarte pure, ulterior cînd se trage monocristalul siliciul se impurifică de la materialul creuzetului. Această metodă are totuşi avantajul unei tehnologii destul de simple, aplicabilă

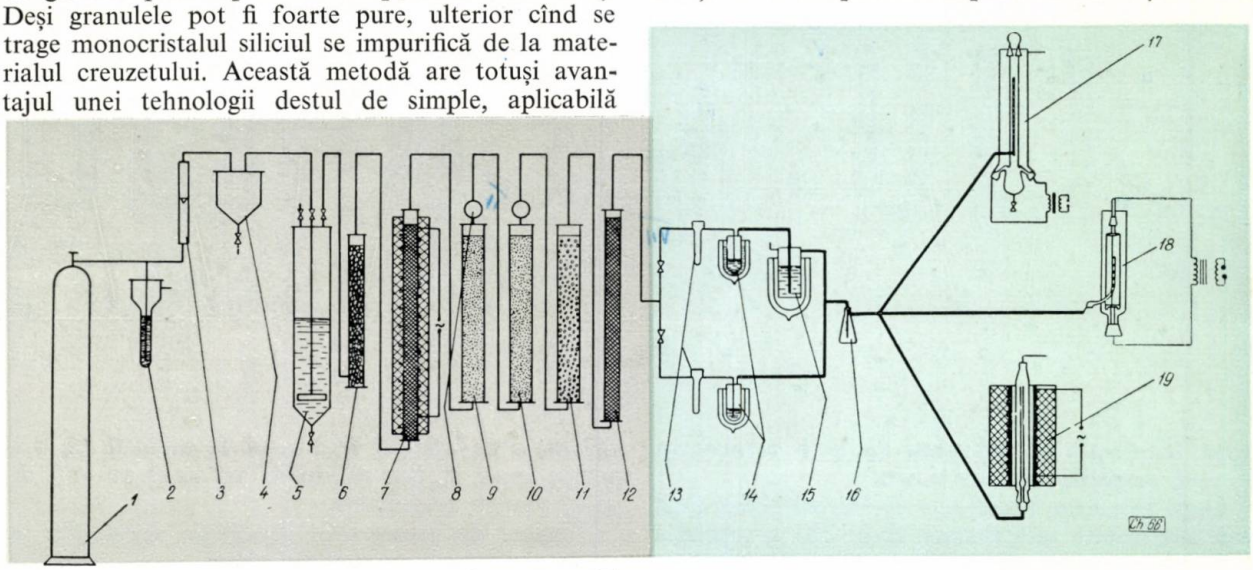


Fig. 3.

cînd nu se impun exigenţe deosebite în privinţa purităţii.

În lucrările efectuate s-a avut în vedere în primul rînd purificarea avansată a hidrogenului. În acest scop, folosind diferite indicaţii din literatura de specialitate [9, 26], s-a construit instalaţia din figura 3, poziţiile *1—12*.

Hidrogenul din butelia *1* trece printr-un monostat *2* cu mercur care stabilizează presiunea, apoi printr-un rotametru *3* şi printr-un vas-tampon *4*, care are rolul de a prelua eventualele întoarceri de soluţie din vasul următor. Prima etapă a purificării se realizează într-un vas *5* din V2A, care conţine o soluţie saturată de $KMnO_4$, uşor alcalinizată, în care se reţin hidrurile volatile ca AsH_3, PH_3 etc. prin oxidarea lor. Vaporii antrenaţi de gaz sînt reţinuţi într-un turn *6* de oţel OL umplut cu $CaCl_2$. Hidrogenul trece apoi printr-o coloană *7* din V2A umplută cu azbest platinat, în care la 400—450°C se îndepărtează oxigenul prin arderea lui catalitică în hidrogen. Vaporii de apă formaţi sînt reţinuţi în două coloane succesive *9* şi *10* de oţel OL umplute cu silicagel. Eventualul CO_2 se reţine pe o coloană *11* de asemenea din oţel în care s-a pus azbest sodat. Trenul de purificare continuă cu o coloană *12* din V2A umplută cu bile de sticlă, unse cu unsoare de siliconi, în care se reţin aerosolii.

Hidrogenul astfel purificat mai conţine numai 0,1—0,2 p.p.m. O_2.

După purificare, fluxul de hidrogen este separat în două părţi: o parte serveşte la antrenarea TCS, cealaltă este adăugată ca exces amestecului de reacţie.

Cele două curente de hidrogen trec fiecare prin cîte un fluometru *13* care, determinînd debitele respective, controlează raportul dintre H_2 şi TCS, apoi prin cîte o trapă din cuarţ *14*, în care se găseşte TCS purificat, menţinut la —60°C, care asigură îndepărtarea ultimelor urme de apă.

Hidrogenul de antrenare barbotează printr-un vas din cuarţ *15*, cu TCS purificat. Acest vas este menţinut la temperaturi cuprinse între 0 şi —10°C, reglîndu-se pe această cale cantitatea de TCS antrenat, şi, deci, raportul amestecului de reacţie.

Acest amestec vine în contact cu hidrogenul în exces într-un vas de omogenizare *16* construit din cuarţ, intrînd apoi în reactor.

În studiile efectuate s-au încercat cîteva tipuri de reactoare, dintre care se semnalează două modele.

În toate cazurile s-a lucrat cu suport de tantal sub formă de sîrmă, sau, mai adecvat pentru tratarea ulterioară a barei de siliciu obţinute, sub formă de tuburi cu diametrul de 2—3 mm, confecţionate din tablă de tantal, după modelul experimentat la ICET.

Primul tip de reactor *17* este alcătuit dintr-o incintă de cuarţ în care se introduc două filamente prinse de electrozi metalici conici, răciţi cu apă, care asigură trecerea etanşă a contactelor în afara spaţiului de reacţie prin şlifuri sudate la reactor. Electrozii sînt construiţi din V2A, iar contactele cu filamentul de tantal sînt din molibden.

Amestecul de gaze de reacţie se introduce prin două tuburi de cuarţ perforate pe cîte o generatoare. Tuburile care sînt sudate într-un plan perpendicular pe cel al filamentelor asigură o repartiţie uniformă a gazelor în lungul acestui filament, şi, prin aceasta, obţinerea unor bare cu un diametru uniform.

În al doilea tip de reactor *18* filamentele se prind între două discuri de molibden montate la vîrful

a doi electrozi. Cu acest sistem se pot monta trei, patru sau mai multe filamente, numărul lor depinzînd de diametrul discurilor de molibden, putîndu-se obține astfel mai multe bare deodată. Și în acest caz electrozii sînt tot din V2A, răciți cu apă, iar trecerea lor în afara incintei de reacție se realizează tot prin sistemul con metalic — șlif de cuarț. În acest reactor gazele sînt, de asemenea, distribuite uniform în lungul filamentelor printr-un tub de cuarț perforat pe trei generatoare, care se introduce în mijlocul filamentelor printr-un șlif lateral al reactorului.

Modul de lucru este același cu oricare dintre tipurile de reactoare. Se purjează întîi instalația cu azot, care, fiind mai greu decît aerul, îl dislocuiește. Apoi se purjează cu hidrogen purificat într-un timp determinat de dimensiunile aparaturii. Se încălzesc apoi filamentele la temperatura de lucru și după cîteva minute se permite intrarea în reactor a amestecului de TCS și H_2. În tot timpul experimentării se controlează debitele hidrogenului de antrenare și ale celui în exces, precum și temperatura vasului de antrenare, menținîndu-se prin aceasta parametrii de lucru stabiliți anterior. În funcție de durata lucrării se obțin bare de siliciu de diametre diferite.

Folosind acest procedeu, s-au obținut bare de siliciu policristalin lungi de 300—350 mm și cu diametre de 8—15 mm.

Analiza spectrală a unor probe din barele obținute a arătat uneori urme de tantal. După topirea zonară, pe unele probe s-au obținut rezistivități cuprinse între 150 și 750 ohm. cm, siliciul fiind de tip p.

Lucrîndu-se la 1 150°C, cu un raport molar H_2/TCS de aproximativ 30: 1 și la un debit total de 800 l/h H_2, s-au obținut randamente de ~ 30% și productivități de 6—8 g/h Si.

De asemenea, s-a mai realizat reducerea triclorsilanului cu H_2 în interiorul tuburilor de cuarț încălzite în cuptoare tubulare (fig. 3, *19*). Tubul de depunere este protejat de un tub exterior, coaxial, tot din cuarț, *19*. În spațiul intertubular se circulă un curent slab de argon, evitîndu-se astfel difuzia hidrogenului în afara spațiului de reacție. Prin acest procedeu s-au obținut randamente mai bune, de ~ 40%, cu productivități de ~ 8 g/h în aceleași condiții de temperatură și la raport molar de 30: 1. Deoarece siliciul aderă la tubul de cuarț, la răcire depozitul se sparge și se obțin granule. Dacă se iau însă anumite precauții ca depozitul de siliciu să nu adere la peretele tubului de cuarț, și anume prin depunerea de SiO_2 foarte pur sau de siliciu pulverulent brun în aceste tuburi, înainte de a se realiza descompunerea se pot obține și în acest caz bare de diametre corespunzătoare tubului de cuarț.

Analiza spectrală nu a identificat nici o impuritate în granulele de siliciu obținute în acest mod.

Analizele spectrografice au fost efectuate de M. Frimescu-Frimescu și H. Căldăraru, iar dozarea urmelor de O_2 în H_2 de O. Pete de la ICECHIM.

Bibliografie

1. Inozemțeva, I. A. Problemele metalurgiei si ale fizicii semiconductoarelor. Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., 1957.
2. Mc Carty, L. În: J. Electrochemical Soc. **10**,nr. 12, dec. 1959, p. 1 036.
3. Niederkorn, I., Creangă, O., Craiu, V., Burnei, M. și Nicu, I. În: Rev. Chim. **12**, nr. 3 mart. 1961, p. 137.
4. Niederkorn, I., Teodorescu, R. și Căluşaru, A. În: Rev. Chim. **12**, nr. 3, mart. 1961, p. 145.
5. Nicolau, Fl., Mozes, Gh. și Grigorovici, E. În: Rev. Chim. **11**, nr. 8, aug. 1960, p. 468.
6. *** Brevet francez 1239350, 1959.
7. *** Brevet belgian 554836, 1957.
8. Shiihara, J. și Jun, Iyoda. În: Bull. of the Chem. Soc. of Japon **1**, nr. 1, ian 1959, p. 636.
9. Van der Linden, P. C. și de Jonge, J. În: Recueil des travaux chimiques des Pays Bas **78**, 1959, p. 962.
10. Alikberov, S. S. În: Jurnal neorganiceskoi himii **5**, nr. 3, mart. 1960, p. 513.
11. *** Raport tehnic ICET: Problema A-15 « Asimilarea producției de semiconductoare; Si spectral pur ».
12. *** Brevet R.F.G. 1028543, 1958.
13. Alikberov, S. S. și alții. În: Jurnal neorganiceskoi himii **5** nr. 10, oct. 1960, p. 2 258—2 260.
14. *** Brevet R.F.G. 1021838, 1958. În: Referativnii Jurnal Himiia nr. 1, ian. 1960, p. 286, 1779 *P*.
15. *** Brevet S.U.A. 2844441, 1958. În: Referativnii Jurnal Himiia nr. 8, aug. 1960, p. 314, 31439 *P*.
16. *** Completare la brevetul R.F.G. 1028543, 1958. În: Referativnii Jurnal Himiia nr. 23, 1960, p. 308, 92918 *P*.
17. *** Brevet francez 1217444, 1960.
18. *** Brevet belgian 554836, 1957.
19. *** Brevet francez 1233843, 1957.
20. *** Brevet francez 1231720, 1960.
21. *** Brevet francez 1246175, 1958.
22. *** Brevet francez 1246170, 1958.
23. *** Brevet francez 1246174, 1958.
24. *** Brevet francez 1245119, 1958.
25. Wohl, A. În: Rev. Chim. **13**, nr. 6, iun. 1962, p. 351—355; **14**, nr. 2, febr. 1953, p. 97.
26. Kliucinikov, N. S. Manual de sinteze organice, București, Editura tehnică, 1955.
27. Roman, P. și Nicolau, F. În: Rev. chim. **13**, nr. 11, nov. 1962, p. 653.

Invenții

Procedeu de sinteză a polivinilalcoolului cu grad de cristalinitate înaintat

Colectiv Lupu Alexandru — ICECHIM

După procedeele cunoscute, alcoolul polivinilic se obține prin polimerizarea vinilacetatului în suspensie apoasă sau în soluție de metanol, acetat de metil etc.

Alcoolul polivinilic obținut pe această cale are o structură aproape total amorfă, cu o cristalinitate foarte redusă.

Pentru a obține un alcool polivinilic cu grad de cristalinitate înaintat, un colectiv de la ICECHIM a reușit să stabilească, în urma încercărilor făcute, un nou proces tehnologic, care face obiectul unei invenții înregistrate în țară și în străinătate.

Invenția reprezintă un nou procedeu de sinteză a polivinilalcoolului, care asigură obținerea unui polivinilalcool cu grad de cristalinitate ridicat, a cărui valoare se situează între 70 și 80%.

Procedeul se caracterizează prin realizarea polimerizării vinilacetatului într-un mediu stereoregulator, al structurii macromoleculare a polivinilacetatului.

Un astfel de mediu stereoregulator s-au dovedit a fi substanțele organice cu structura:

$$R - C - R',$$

în care R și R' pot fi un radical alifatic aromatic substituit sau nesubstituit. R și R' pot avea aceeași structură sau o structură diferită.

S-au făcut încercări cu: glicerină, etilenglicol, etanol, metanol, benzen, acetonă etc., obținîndu-se polivinilalcool cu gradul de cristalinitate de 70—80%, ceea ce influențează în mod pozitiv proprietățile fizico-chimice și mecanice ale polivinilalcoolului și ale produselor obținute, ca: filme, fibre etc.

A. Spiliadis, D. Breţcanu, Rosethea Schip,
Virginia Cornea şi Emilia Panfil

Contribuţii la studiul condiţiilor de dispersare fină a coloranţilor azoici de dispersie

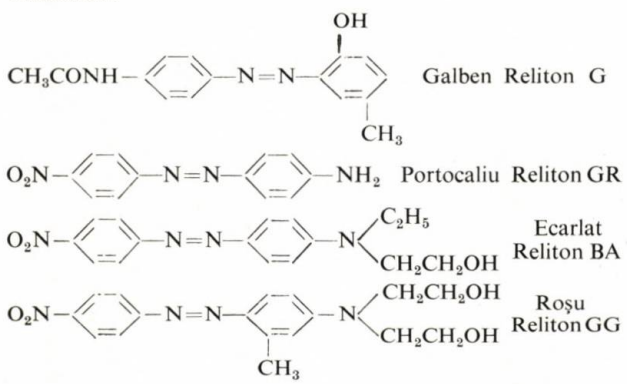
Nota I

Coloranţii azoici de dispersie sînt coloranţi azoici insolubili în apă, caracterizaţi printr-un grad de dispersie înaintat (majoritatea particulelor sînt mai mici decît 1 μ), care le conferă o bună afinitate pentru anumite fibre sintetice (relon, terilenă, mătase acetat etc.).

Gradul de dispersie necesar pentru ca un astfel de colorant să aibă calităţi superioare variază după natura produsului de la 15—40% particule mai mari decît 1 μ.

Din punct de vedere chimic sînt coloranţi azoici lipsiţi de grupe solubilizante (SO_3H sau COOH) şi au grupe hidroxil sau amino, substituite sau nesubstituite.

Din această clasă fac parte şi următorii coloranţi, a căror dispersare fină va fi tratată în cele ce urmează:



Literatura de specialitate cuprinde un număr foarte mare de procedee de dispersare, în general pentru alte produse decît cele studiate de autori. Lista lor este departe de a fi închisă, astfel că un studiu complet al variantelor de dispersare posibile este extrem de dificil din punct de vedere practic.

Nu s-au găsit în literatura de specialitate decît indicaţii vagi despre procedeele de obţinere a colorantului fin divizat direct din sinteză. În general, aplicabilitatea unor astfel de procedee este redusă, dată fiind instabilitatea dispersantului la diverse *p*H-uri, iar filtrarea coloranţilor astfel dispersaţi necesitînd separarea prin centrifugare.

Procedeele de dispersare aplicate pe coloranţi sintetizaţi sînt cele mai răspîndite şi se efectuează pe cale umedă sau uscată. Procedeele de dispersare pe cale umedă sînt mai avantajoase din diverse motive [3, 4]: consumul de putere redus pe tona de produs finit, productivitatea mărită, posibilitatea unor manipulări mai simple care se pretează la producţie continuă, eliminarea prafului etc.

În studiul de laborator şi în instalaţia experimentală s-au abordat, pentru motivele arătate, procedeele de dispersare prin măcinare pe cale umedă.

Varietatea aparatelor de măcinare fină pe cale umedă este mare: mori cu bile, mori coloidale, mori vibratoare etc. [1].

Din studiile generale de specialitate [3] rezultă că în alegerea procedeelor şi aparatelor de măcinare trebuie să se ia în consideraţie economicitatea instalaţiei şi caracteristicile materialului de măcinat (duritate, umiditate, sensibilitate la temperatură, granulaţia materialului la alimentare şi la ieşire etc.). În vederea realizării unei rentabilităţi maxime, se aplică principiul [3, 4]: măcinarea produsului pînă la un anumit procent de particule mai mari decît 1 μ (determinat de economicitatea şi de

eficacitatea tipului de moară), sortarea continuă sau discontinuă în aparate variate (sitare, cicloane, ultracentrifuge etc.) a materialului măcinat și reciclarea fracțiunii cu granulație mare.

Deși morile coloidale de tipuri variate prezintă avantajul unei productivități mai ridicate [4], totuși, din studiile generale de specialitate raportate la alte tipuri de coloranți, rezultă că se obțin rezultate foarte bune, uneori chiar superioare, cu mori vibratoare sau mori cu bile [2, 4, 6]. Adaptarea unei alimentări bazate pe sortare și recirculare, conform principiului menționat, mărește mult productivitatea unor astfel de agregate [3].

Date fiind economicitatea și răspîndirea morilor cu bile în industrie, s-a abordat în laborator și în instalație experimentală — industrială — pentru prima etapă studiul condițiilor de dispersare fină în aceste tipuri de mori.

Măcinările experimentale din laborator s-au executat în tamburi de oțel V2A pentru care se prezintă principalele caracteristici care se discută în raport cu datele din literatura de specialitate:

Înălțimea tamburului	110 mm.
Diametrul tamburului	140 mm.
Volumul tamburului	1 670 cm³.

În ceea ce privește turația tamburului, indicațiile din literatura de specialitate sînt variate. Unele [1] recomandă, pentru calculul turației optime formula:

$$n = \frac{32}{\sqrt{D}}$$

în care:

n este turația optimă, rot/min;
D — diametrul tamburului, m.

Conform acestei formule se ajunge la o turație practică de circa 75% din « turația critică », corespunzătoare turației la care bilele se desprind în punctul cel mai de sus și definită prin formula:

$$n_c = \frac{42{,}3}{\sqrt{D}}.$$

În alte lucrări [2] se prescrie drept turație optimă de măcinare, pentru evitarea unor efecte dăunătoare de prăbușire a bilelor, o turație mai mică, și anume de aproximativ 65% din « turația critică ». În acest mod s-ar realiza o eficacitate mărită și un grad de uzură mai mic pentru bile.

În tamburul de măcinare care s-a folosit în laborator, turația a fost de 76 rot/min, reprezentînd aproximativ 65% din turația critică.

În ceea ce privește încărcătura de bile, în literatura generală de specialitate se găsesc indicații referitoare la bile din oțel [2], mai rar din porțelan [2, 6], sau din alte materiale dure [2].

În încercările întreprinse în laborator s-au folosit bile din oțel, renunțîndu-se la bilele din porțelan, care se uzează repede.

Referitor la forma bilelor, indicațiile sînt variate. Uneori se recomandă forme prezentînd muchii, alteori exclusiv forme sferice [2].

În studiul întreprins de autori în laborator, s-au folosit bile sferice.

În ceea ce privește dimensiunile bilelor se recomandă în general dimensiuni mici, în funcție de consistența masei [2].

Pentru diametrul optim al bilelor se indică [1] limitele:

$$d_{max.} = \frac{D'}{18} \text{ sau } \frac{D'}{24}$$

$$d_{min.} = D' \sqrt[3]{\frac{r^2}{1{,}28\ E\gamma D'}}$$

în care:

$d_{max.}$ este limita maximă a diametrului bilelor, cm;
$d_{min.}$ — limita minimă a diametrului bilelor, cm;
E — modulul de elasticitate al materialului de măcinat, kgf/cm²;
γ — greutatea specifică a bilelor, g/cm³;
r — rezistența admisibilă la comprimare a materialului de măcinat, kgf/cm²;
D — diametrul tamburului, cm.

Unele indicații prevăd utilizarea unei încărcături formate dintr-un amestec de bile cu diferite dimensiuni [6], altele, dimpotrivă, recomandă amestecuri omogene de bile [2].

În încercările de laborator ale autorilor s-a folosit un amestec de bile cu $d = 12-15$ mm.

În ceea ce privește gradul de umplere cu bile a tamburului (conținutul volumetric procentual al tamburului în bile în grămadă), se indică, în literatura generală de specialitate, valori cuprinse între 30% [1, 6] și 50% [2], apreciindu-se că interstițiile libere dintre bile reprezintă aproximativ jumătate din volumul bilelor în grămadă.

În tamburul din laborator, acest grad de umplere cu bile a fost de aproximativ 35%.

În prezenta lucrare coloranții citați au fost măcinați pornindu-se de la pastele care au rezultat de la sinteză (30—40% umiditate). Toate încercările care s-au făcut cu coloranți prealabil uscați au dat rezultate inferioare și neconcludente la măcinare.

Studiul întreprins în laborator pentru stabilirea condițiilor optime de măcinare a coloranților de dispersie citați, prin prelucrarea pastelor rezultate la sinteză, a avut drept scop principal orientarea sistematică și comparativă în ceea ce privește principalii parametri ai măcinării.

Pe baza acestui studiu s-au tras concluzii privind condițiile optime de măcinare a coloranților citați, care după aceea, aplicate la scară industrială, au dus la obținerea unei granulații echivalente cu cea realizată în laborator.

Pentru urmărirea rezultatelor măcinării în diverse condiții, s-a caracterizat produsul măcinat prin curba compoziției sale granulometrice și, în special, prin determinarea conținutului procentual în particule mai mari decît 1 μ. Determinarea cantitativă a conținutului în particule mai mari decît 1 μ s-a făcut printr-o metodă bazată pe sedimentare centrifugală, pusă la punct într-o lucrare anterioară [5].

Studiul s-a axat pe variația parametrilor de măcinare: agent de dispersie, umiditate, grad de umplere cu material al tamburului (conținutul volu-

metric procentual în material) şi timp de măcinare, iar în diagramele respective se arată modul în care variază conţinutul în particule mai mari decît 1 μ în funcţie de aceşti parametri.

Pentru a pune în evidenţă într-un mod cît mai explicit proporţia între diferitele componente ale pastei de măcinare (colorant, apă, agent de dispersie), precum şi pentru a putea urmări mai uşor variaţia acestor proporţii, s-a adoptat în această lucrare modul de exprimare a compoziţiei prin raportarea cantităţii din fiecare component la 100 p. colorant pur.

Variaţia proporţiei de agent de dispersie

Pentru a favoriza dispersarea, prin modificarea tensiunilor superficiale, şi pentru a reduce la minimum tendinţa de reaglomerare, se folosesc agenţi de dispersie care se adaugă în diferite proporţii. Lista agenţilor de dispersie folosiţi în aceste scopuri este foarte mare şi permanent deschisă.

Posibilităţile de a încerca diferite variante în această direcţie sînt de aceea nelimitate.

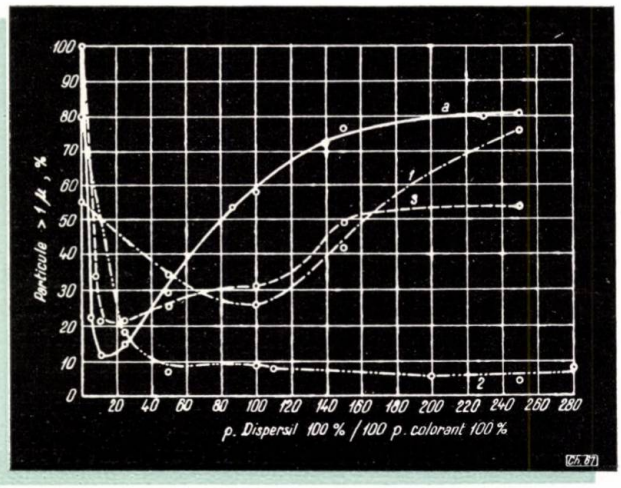
În laborator s-au studiat posibilităţile folosirii cîtorva agenţi de dispersie. Pentru a face posibilă reproducerea în fabricaţie şi pentru a folosi în primul rînd produşi cunoscuţi şi accesibili, s-a folosit, în cea mai mare parte din încercările de laborator, sarea de sodiu a acidului dinaftil-metan-disulfonic, produs de fabrica SIN-Bucureşti sub denumirea de Dispersil WS (similar cu Wotamol WS, produs uscat al firmei Wolfen).

Produsul livrat sub formă de soluţie cu 20— 25% substanţă activă s-a evaporat la sec şi s-a utilizat sub formă de pulbere uscată.

S-au făcut încercări, pentru orientare, cu alţi agenţi de dispersie, ca alcooli graşi sulfataţi, izooctil-fenoli-polietoxilaţi şi penetrol. Rezultatele au fost nesatisfăcătoare.

Pentru caracterizarea eficacităţii (conţinutul în substanţă activă) agentului de dispersie Dispersil WS, în procesul de măcinare s-a adoptat o metodă

Fig. 1. Variaţia gradului de dispersie funcţie de proporţia de agent de dispersie:
a — Roşu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Portocaliu Reliton GR; *3* — Ecarlat Reliton BA.



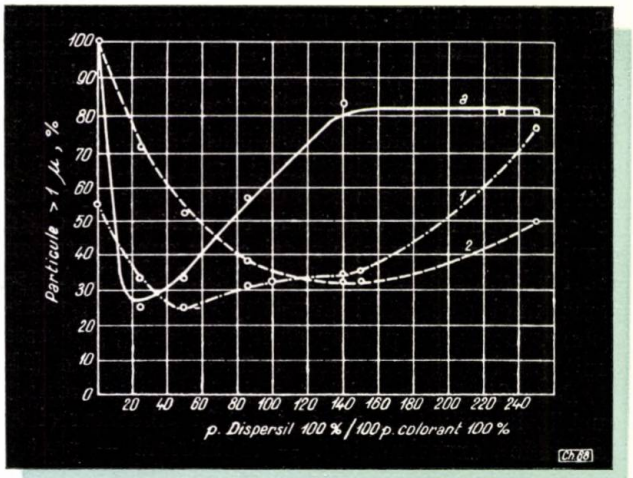


Fig. 2. Variaţia gradului de dispersie funcţie de proporţia de agent de dispersie:
a — Roşu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Ecarlat Reliton BA.

bazată pe un principiu corespunzător condiţiilor utilizate la studiul dispersării.

În acest scop s-au executat pentru unul dintre coloranţi (Roşu Reliton GG) operaţii de măcinare identice (umiditate constantă, grad de umplere constant, timp de măcinare constant, utilaj identic), crescînd progresiv cantitatea de Wotamol WS uscat, care s-a considerat convenţional drept « Dispersil 100% » etalon. Cu rezultatele obţinute s-a construit curba de referinţă *a* din figura 1. Pentru stabilirea echivalenţei faţă de acest Dispersil 100% a unui lot de Dispersil WS uscat, s-a efectuat cu acesta din urmă o nouă încărcare în aceleaşi condiţii. După rezultatul obţinut la măcinare (conţinutul în particule mai mari ca 1 μ) se poate uşor calcula echivalenţa lotului nou de Dispersil faţă de « Dispersil 100% » considerat etalon, cu ajutorul curbei de referinţă citată. În general s-a lucrat cu un Dispersil WS uscat, conţinînd 75—80% « Dispersil 100% ». Pentru a evita coroziunea morii, s-au adăugat întotdeauna foarte mici cantităţi de sodă calcinată, calculată pentru a neutraliza eventual mica aciditate a agentului de dispersie uscat.

În figura 1 se prezintă comparativ pentru coloranţii citaţi variaţia conţinutului de particule mai mari decît 1 μ în funcţie de variaţia cantităţii de Dispersil 100%. În această diagramă s-au menţinut constante, pentru toate încercările: umiditatea 200 p. apă/100 p. colorant, gradul de umplere a tamburului aproximativ 10%, timpul de măcinare pentru Galben Reliton G, Ecarlat Reliton BA şi Roşu Reliton GG — 24 ore, iar pentru Portocaliu Reliton GR — 6 ore.

În figura 2 se prezintă, de asemenea, comparativ pentru trei dintre coloranţii citaţi variaţia conţinutului în particule mai mari decît 1 μ, în funcţie de variaţia cantităţii de Dispersil 100%. În această diagramă s-au menţinut constante pentru toate încercările umiditatea 300 p. apă/100 p. colorant, gradul de umplere a tamburului — aproximativ 10%, timpul de măcinare — 24 ore.

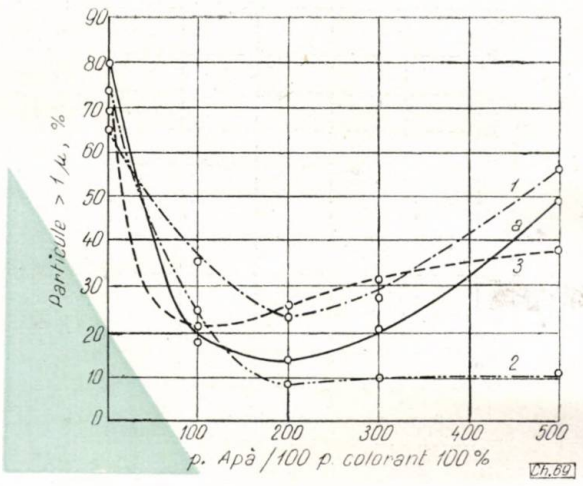


Fig. 3. Variaţia gradului de dispersie funcţie de umiditate:
a — Roşu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Portocaliu Reliton GR; *3* — Ecarlat Reliton GA.

Nu s-a depăşit în încercările efectuate proporţia de 280 p. Dispersil 100%/100 p. colorant, pentru a evita obţinerea finală, după uscare, a unui produs care să conţină prea puţin colorant activ faţă de etaloanele internaţionale.

Din examinarea diagramelor citate se constată următoarele:

— Pentru toţi coloranţii, în absenţa agentului de dispersie, măcinarea decurge în condiţii foarte nefavorabile (procentul de particule mai mari decît 1 μ variază între 56 şi 100%).

Mărind cantitatea de Dispersil procentul de particule mai mari decît 1 μ scade treptat pînă la o valoare-limită corespunzătoare unei anumite proporţii optime de Dispersil, diferită de la un colorant la altul.

— Trecînd cantitatea de Dispersil peste această proporţie optimă, curbele capătă o alură ascendentă. procentul de particule mai mari decît 1 μ creşte, şi măcinarea devine mai puţin eficace.

— Proporţia cea mai mare de Dispersil pentru valori minime ale conţinutului în particule mai mari decît 1 μ o necesită colorantul Portocaliu Reliton GR, în timp ce Ecarlat Reliton BA şi Roşu Reliton GG necesită proporţii mult mai mici de Dispersil. Din examinarea formulelor respective se pare că numărul de grupe CH_2CH_2OH este în directă legătură cu un anumit caracter de hidrofilie al colorantului, care ar putea explica micşorarea progresivă a cantităţilor necesare de agent de dispersie. Absenţa acestor grupe în cazul colorantului Portocaliu Reliton GR face ca acest colorant să fie mai hidrofob decît ceilalţi coloranţi hidroxietilaţi. Colorantul Galben Reliton G, cu un alt tip de structură chimică, constituie un caz particular, intermediar, care s-ar putea atribui prezenţei grupării OH fenolice.

Din cele arătate rezultă că este necesar să se execute măcinarea cu proporţia de Dispersil convenabilă fiecărui colorant în parte, pentru a obţine rezultate optime. Ulterior măcinării, pentru asigurarea stabilităţii la uscare a pastelor măcinate şi pentru obţinerea unor coloranţi cu concentraţia corespunzătoare etalonului, se pot adăuga cantităţi suplimentare de Dispersil.

Variaţia conţinutului în umiditate al pastei la măcinare

Din practica de laborator s-a constatat că o uscare prealabilă a pastei colorantului rezultat din sinteză (60—65% umiditate) este neindicată. Colorantul uscat se macină mult mai greu şi are altă curbă granulometrică, ceea ce determină ca rezultatele să fie neconcludente.

În figura 3 se prezintă comparativ pentru coloranţii citaţi variaţia conţinutului în particule mai mari decît 1 μ, în funcţie de variaţia umidităţii, menţinînd constanţi ceilalţi parametri: 100 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Galben Reliton G, 50 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Ecarlat Reliton BA, 20 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Roşu Reliton GG şi 150 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Portocaliu Reliton GR. La cei patru coloranţi s-a utilizat un grad de umplere de circa 10%. La primii trei timpul de măcinare a fost de 24 de ore, iar la ultimul a fost de 6 ore.

Se remarcă faptul că la fiecare colorant s-a luat ca proporţie de Dispersil, proporţia găsită optimă la studiul precedent (variaţia proporţiei de agent de dispersie). Timpul de măcinare la Portocaliu Reliton GR este, la toate încercările, mai mic decît la ceilalţi coloranţi, el fiind mai uşor măcinabil, între altele datorită durităţii sale pronunţate.

Din examinarea diagramei din figura 3 rezultă:

— lipsa apei în compoziţia pastei măcinate duce la un procent ridicat de particule mai mari decît 1 μ;

— mărind umiditatea, procentul de particule mai mari decît 1 μ scade treptat, pînă la o valoare-

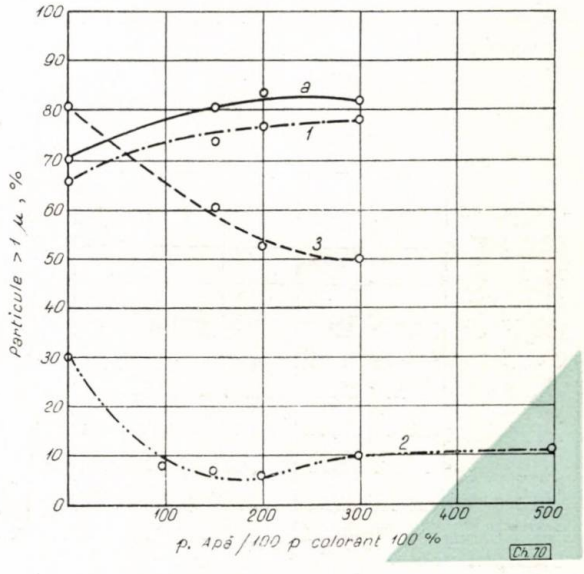


Fig. 4. Variaţia gradului de dispersie funcţie de umiditate:
a — Roşu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Portocaliu Reliton GR; *3* — Ecarlat Reliton BA.

limită corespunzătoare la o anumită umiditate optimă, diferită de la un colorant la altul;

— mărind umiditatea peste valoarea optimă citată, curbele capătă o alură ascendentă, procentul de particule mai mari decît 1 μ crește, și măcinarea devine mai puțin eficace;

— valorile optime pentru umiditate sînt relativ apropiate pentru toți coloranții, fiind toate situate între 100 și 300 p. apă/100 p. colorant.

Din cele arătate rezultă că este indicat să se execute măcinarea cu proporția optimă de apă, convenabilă fiecărui colorant în parte, pentru a se obține rezultatele optime. Ulterior măcinării, pentru motive speciale (manevrarea pastei, uscarea în atomizoare etc.) se pot adăuga suplimentar cantități convenabile de apă.

De asemenea, în figura 4 se prezintă comparativ pentru coloranții citați influența umidității asupra conținutului de particule mai mari decît 1 μ, în cazul unei alte valori a cantității de Dispersil. În această diagramă s-au menținut constante: proporția de Dispersil 100% (250 p. Dispersil 100%/100 p. colorant), gradul de umplere a tamburului (aproximativ 10%), timpul de măcinare pentru Galben Reliton G, Ecarlat Reliton BA și Roșu Reliton GG — 24 de ore — , iar pentru Portocaliu Reliton GR — 6 ore.

Din examinarea diagramei din figura 4 rezultă că pentru aceste proporții de Dispersil, mult mai mari decît valorile optime pentru fiecare colorant în parte, curbele se situează (cu excepția colorantului Portocaliu Reliton GR cu o structură chimică și cristalină mai deosebită) în zone de valori mari ale procentului de particule mai mari decît 1 μ.

Aceste curbe cu aluri diferite, în funcție de natura colorantului, sînt ascendente pentru Roșu Reliton GG și descendente pentru Ecarlat Reliton BA.

În concluzie există un grup de valori optime ale proporției de Dispersil și ale umidității pentru care procentul de particule mai mari decît 1 μ este minim.

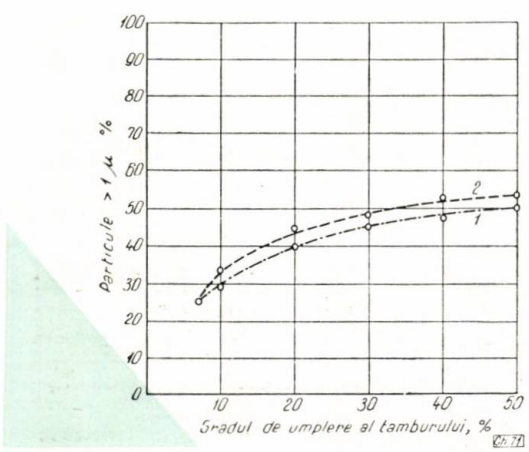


Fig. 5. Variația gradului de dispersie funcție de gradul de umplere a tamburului:
1 — Galben Reliton G; *2* — Ecarlat Reliton BA.

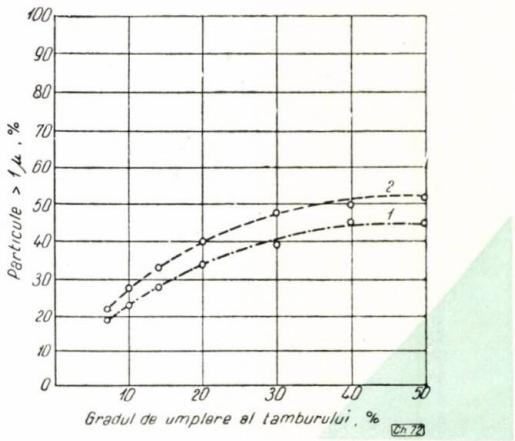


Fig. 6. Variația gradului de dispersie funcție de gradul de umplere a tamburului:
1 — Galben Reliton G; *2* — Ecarlat Reliton BA.

Variația gradului de umplere cu material a tamburului

Pentru gradul de umplere cu material (conținutul volumetric procentual al tamburului în material de măcinat), literatura generală de specialitate indică valori aproximativ egale cu ale gradului de umplere cu bile (conținutul volumetric procentual al tamburului în bile în grămadă), pentru obținerea unei bune eficacități în măcinare și evitarea șocului direct între bile [2, 6]. În tamburul cu care s-a lucrat în laborator, acest grad de umplere cu bile a fost, așa cum s-a arătat mai sus, de aproximativ 35% [1, 2, 6].

O mare parte dintre încercări s-a executat, în vederea realizării unui timp minim de măcinare, cu grade de umplere mult mai mici decît cele redate în literatura de specialitate, cuprinse în intervalul 7—10%. Rezultatele au fost bune.

În scopul examinării posibilității de mărire a productivității printr-un grad de umplere mai mare, s-au făcut cîteva încercări în acest sens.

În figura 5 se prezintă comparativ, pentru galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA, variația conținutului de particule mai mari decît 1 μ în funcție de variația gradului de umplere cu material a tamburului.

În această diagramă s-au luat aceleași valori optime pentru proporția de agent de dispersie ca la diagrama din figura 3: 100 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Galben Reliton G și 50 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur pentru Ecarlat Reliton BA. La ambii coloranți s-au utilizat un conținut în umiditate de 200 p. apă/100 p. colorant pur și un timp de măcinare de 24 ore.

În figura 6 se prezintă, de asemenea, comparativ pentru Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA, variația conținutului în particule mai mari decît 1 μ în funcție de variația gradului de umplere cu material a tamburului. În această diagramă s-au menținut constanți, pentru ambii coloranți, aceiași parametri optimi pentru fiecare colorant în parte, ca în diagrama din figura 5, cu deosebirea că

timpul de măcinare a fost de 48 de ore în loc de 24 de ore.

Din examinarea diagramelor din figurile 5 și 6 rezultă:

— Cu cît crește gradul de umplere cu atît scade eficacitatea măcinării. De exemplu, în cazul colorantului Ecarlat Reliton BA, pentru o creștere a gradului de umplere de la 7 la 40% crește și procentul de particule mai mari ca 1 μ de la 26 la 53%, pentru același timp de măcinare de 24 de ore.

— Pentru un grad mai ridicat de umplere și la o mărire a timpului de măcinare de la 24 la 48 de ore, se obține într-adevăr o micșorare a procentului de particule mai mari decît 1 μ, dar această micșorare este suficient de mică, pentru ca în practică să nu aibă importanță. Rezultă că mărirea gradului de umplere are o limită superioară peste care mărirea timpului de măcinare este inutilă. Din acest motiv s-a ales ca grad de umplere optim cel de 15—18%, considerînd că peste un grad de umplere de 20% o mărire a timpului de măcinare nu ameliorează sensibil gradul de finețe.

Variația timpului de măcinare

În ceea ce privește timpul de măcinare pînă la un anumit grad de finețe, el depinde într-un mod complex de toți factorii legați de caracteristicile materialului de măcinat (viscozitate, duritate etc.) și de aparatura de măcinare [2].

Este de un interes deosebit pentru productivitatea aparaturii de măcinare determinarea timpului util de măcinare, adică a timpului în care are loc un proces avansat de dispersare, după care finețea materialului nu se mai schimbă decît foarte încet.

În figura 7 se prezintă comparativ, pentru Galben Reliton G, Ecarlat Reliton BA și Roșu Reliton GG, variația conținutului în particule mai mari decît 1 μ, în funcție de variația timpului de măcinare. În această diagramă s-au menținut constante pentru toate încercările: proporția de Dispersil 100% (85 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur), umiditatea (200 p. apă/100 p. colorant pur) și gradul de umplere a tamburului (aproximativ 10%).

Tabela 1

Denumirea colorantului	p. Dispersil 100%/100 p. colorant	p. apă/ p. colorant	Gradul de umplere cu material, %	Timp de măcinare, h	Particule > 1 μ, %
Galben Reliton G	100	200	15	48	28
Portocaliu Reliton GR	150	300	15	24	26
Ecarlat Reliton BA	25	200	15	48	33
Roșu Reliton GG	10	200	15	48	25

În figura 8 se prezintă de asemenea comparativ, tot pentru Galben Reliton G, Ecarlat Reliton BA și Roșu Reliton GG, variația conținutului de particule mai mari decît 1 μ, în funcție de variația timpului de măcinare. În această diagramă s-au menținut constante pentru toate încercările: proporția de Dispersil 100% (300 p. Dispersil 100%/100 p. colorant pur), umiditatea (600 p. apă/100 p. colorant pur) și gradul de umplere a tamburului (aproximativ 10%).

Din examinarea diagramelor din figurile 7 și 8, precum și din numeroase alte încercări în această direcție, se constată următoarele:

— Gradul de finețe al produsului măcinat crește cu timpul de măcinare.

Condițiile lotului de șarje după care s-a făcut diagrama din figura 8 reprezintă condiții de măcinare care dau rezultate foarte nefavorabile la un timp de măcinare de 24 de ore. Se observă că și în cazul acesta o mărire a timpului de măcinare nu aduce în mod practic o ameliorare a finеții materialului.

— Există pentru fiecare colorant un timp-limită de măcinare după care finețea materialului nu se schimbă decît foarte încet. În funcție de acest timp-limită și de curba granulometrică a etalonului, s-a stabilit pentru fiecare colorant un timp util optim de măcinare.

Studiul parametrilor prezentat a constituit un material de bază pentru stabilirea condițiilor optime de măcinare a coloranților citați, precum și a altor coloranți de dispersie.

Fig. 7. Variația gradului de dispersie funcție de timpul de măcinare:
a — Roșu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Ecarlat Reliton BA.

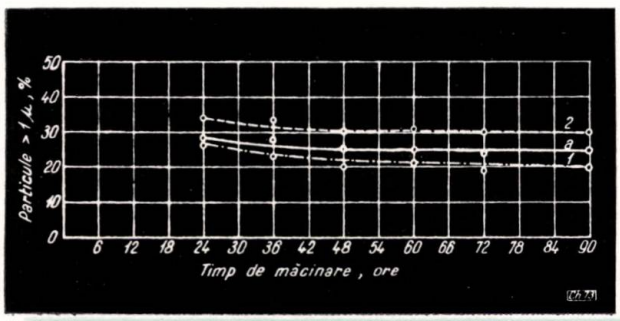
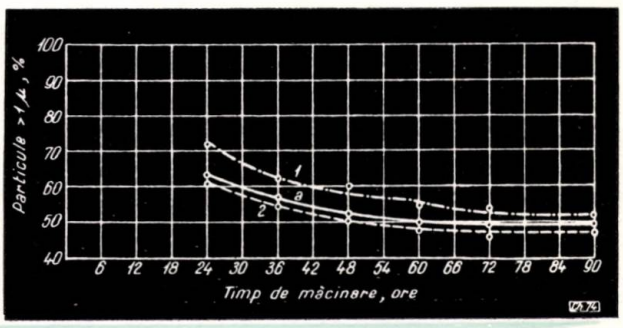


Fig. 8. Variația gradului de dispersie funcție de timpul de măcinare:
a — Roșu Reliton GG; *1* — Galben Reliton G; *2* — Ecarlat Reliton BA.



Se prezintă în continuare parametrii optimi de măcinare pentru coloranții citați, stabiliți pe baza studiului efectuat în utilajul de laborator descris.

Dintre acești patru coloranți, dispersarea colorantului Portocaliu Reliton GR a fost aplicată industrial la fabrica Colorom, obținîndu-se rezultate similare cu cele din laborator. Produsul finit, dispersat și uscat, a arătat la dozare un conținut în particule mai mari decît 1 μ de 26%, iar la vopsire a corespuns etalonului.

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică. București, Editura tehnică, 1960.
2. Jebens, R. H. Morile cu bile utilizate în dispersia și măcinarea pigmenților. În: Chemical engineering process, **55**, nr. 8, aug. 1959, p. 59–63.
3. Kelleher, M. Sc. Teoria și tehnica pulverizării. În: British chemical engineering, **4**, nr. 8–9, aug.–sept. 1959, p. 467–474.
4. Planovskaia, A. Metode de fabricare a coloranților organici sintetici fin dispersați. În: Himiceskaia promîșlennost, **3**, nr. 2, febr. 1958, p. 249–258.
5. Spiliadis, A., Bretcanu, D. și Cornea, V. Metodă de determinare a curbelor granulometrice aplicată în domeniul coloranților. În: Rev. Chim., **12**, nr. 4, apr. 1961, p. 220–223.
6. *** Proces de fabricație a colorantului Albastru K pentru mătase acetat. Traducere din limba rusă ICECHIM.

Contribuții la calculul coloanelor de rectificare

II. Rectificarea discontinuă a unui amestec binar ideal în vederea eliminării componentului mai puțin volatil prezent în urme

A. Wohl

1. În prima parte a acestei lucrări [20] s-a afirmat că, pentru valori foarte mici ale lui x, curba de echilibru se confundă cu dreapta $y = \alpha x$. Verificarea acestei afirmații se poate face asimilînd porțiunea curbei din apropierea punctului $x = 0$, $y = 0$ cu tangenta curbei în acest punct.

Admițînd ipotezele simplificatoare enunțate inițial [20], curba de echilibru are ecuația:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)\, x}.$$

Deci: $\dfrac{dy}{dx} = \alpha \dfrac{1}{[1 + (\alpha - 1)\, x]^2}$, iar $\left(\dfrac{dy}{dx}\right)_{x=0} = \alpha.$

Tangenta curbei în originea ei va avea deci ecuația $y = \alpha\, x$.

Aplicînd acest raționament, se găsește că tangenta dusă la curbă în punctul $x = 1, y = 1$ are ecuația: $y - 1 = \dfrac{1}{\alpha}(x - 1)$.

S-a considerat însă mai util ca, în loc să se utilizeze această formulă pentru curba de echilibru în preajma punctului x = 1, $y = 1$, să se scrie ecuația ei cu referire la componentul mai puțin volatil. Ecuația curbei ia atunci următoarea formă:

$$\frac{1 - y_B}{y_B} = \alpha \frac{1 - x_B}{x_B}. \qquad (15)$$

Notațiile sînt aceleași ca și în partea I, iar indicele B se va folosi pentru a arăta că este vorba de fracțiunea molară a componentului mai puțin volatil.

De aici se deduce că:

$$\lim_{x_B \to 0} \frac{y_B}{x_B} = \frac{1}{\alpha}. \qquad (15')$$

Deci, pentru simplificarea calculului rectificării, în cazul unei impurități mai greu volatile, se va putea lua ca bază acea proprietate a curbei $y_B\, x_B$ de a se reduce la dreapta exprimată prin ecuația (15'), atunci cînd concentrația impurității devine foarte mică.

O curbă tipică $y_B x_B$, respectiv dreapta corespunzătoare cazului-limită $x_B \to 0$, este redată în figura 3.

Înlocuind în ecuația liniei de operații, $V \cdot y_{i-1} = L \cdot x_i + D \cdot x_D$, fracțiunile molare ale componentului mai volatil, prin valorile lor exprimate în

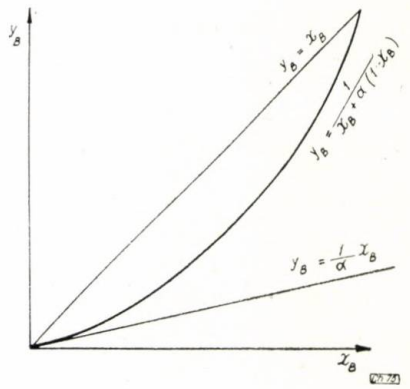


Fig. 3. Curba $y_B = f(x_B)$ și dreapta-limită pentru cazul $x_B \to 0$.

fracțiuni molare ale componentului mai puțin volatil, se obține:

$$V(1 - y_{Bi-1}) = L(1 - x_{Bi}) + D(1 - x_{BD}),$$

sau:

$$V \cdot y_{Bi-1} = L \cdot x_{Bi} + D \cdot x_{BD} + V - L - D;$$

însă, cum:

$$V = L + D,$$

rezultă:

$$V \cdot y_{Bi-1} = L \cdot x_{Bi} + D \cdot x_{BD},$$

adică forma ecuației liniei de operații rămîne aceeași și în coordonatele fracțiunilor molare ale componentului mai greu volatil.

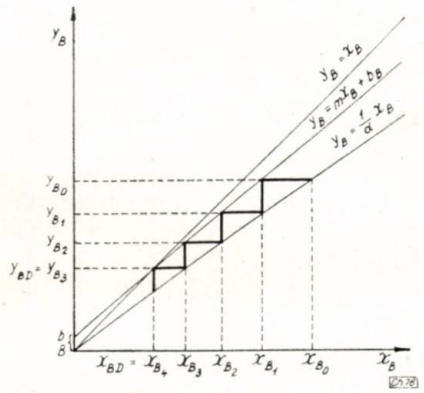


Fig. 4. Schema determinării grafice a numărului de talere pentru cazul-limită: $0 \leqslant x_B \leqslant \varepsilon$.

Folosind notațiile din partea I, ecuația liniei de operații se va scrie:

$$y_B = mx_B + b_B, \quad \text{unde: } b_B = \frac{x_{BD}}{R+1}$$

x_{BD} fiind fracțiunea molară a componentului mai greu volatil în distilat.

În figura 4 s-a reprezentat determinarea grafică a numărului de talere teoretice pentru cazul îndepărtării impurității mai puțin volatile, aflată în cantități foarte mici într-un amestec binar.

De la început trebuie făcută o remarcă importantă: deoarece prin distilare lichidul din blaz se îmbogățește în component mai greu volatil, *peste o anumită concentrație a acestui component raționamentul enunțat își pierde valabilitatea, întrucît curba de echilibru încetează de a mai fi asimilabilă cu o dreaptă.*

De aceea, toate afirmațiile și *formulele care urmează sînt valabile numai pentru* $x_{B_0} \leqslant x_{B_{\lim}}$. Valoarea acestei concentrații-limită a componentului B se poate stabili experimental.

La valori x_B mai mari, $\frac{y_B}{x_B}$ începe să crească, nemairămînînd constant, iar raportul de separare:

$$K_B = \frac{x_{B_0}}{x_{BD}}$$

se modifică, descrescînd.

2. **Calculul analitic al numărului de talere** se face cu totul asemănător ca pentru cazul impurității mai volatile, tratat în partea I.

Se obțin expresiile:

$$x_{Bi} = \left(\frac{1}{m \cdot \alpha}\right)^i x_{B_0} - \frac{b_B}{m} \frac{\left(\frac{1}{m \cdot \alpha}\right)^i - 1}{\frac{1}{m \cdot \alpha} - 1} \qquad (16)$$

$$(m \cdot \alpha)^n = \frac{\frac{x_{B_0}}{\alpha}(1 - m \cdot \alpha) - b_B}{x_{BD}(1 - m \cdot \alpha) - b_B} \cdot \qquad (17)$$

Se observă numaidecît că aceste expresii se pot deriva direct din ecuațiile (2) și (3), deduse pentru cazul impurității mai volatile, înlocuind α prin $1/\alpha$.

Rezultă:

$$n = \frac{\lg\left[\frac{x_{B_0}}{\alpha}(1 - m \cdot \alpha) - b_B\right] - \lg[x_{BD}(1 - m \cdot \alpha) - b_B]}{\lg\, m \cdot \alpha}, \qquad (18)$$

iar:

$$K_B = \frac{x_{B_0}}{x_{BD}} = \frac{\alpha}{1 - R(\alpha - 1)}\left[1 - \frac{R^{n+1} \cdot \alpha^n (\alpha - 1)}{(R+1)^n}\right] \qquad (19)$$

sau:

$$K_B = (m \cdot \alpha)^{n+1} \frac{\alpha - 1}{m \cdot \alpha - 1} - \frac{\alpha(1 - m)}{m \cdot \alpha - 1} \cdot \qquad (19')$$

Observații:

2.1. Cînd $m < 1/\alpha$ $\left(\text{adică } R < \frac{1}{\alpha - 1}\right)$:

$$\lim_{n \to \infty} K_B \to \frac{\alpha(1 - m)}{1 - m \cdot \alpha} = \frac{\alpha}{1 - R(\alpha - 1)}.$$

2.2. Cînd $m > 1/\alpha$ $\left(\text{adică } R > \frac{1}{\alpha - 1}\right)$:

$$\lim_{n \to \infty} K_B \to \infty.$$

2.3. Cînd $m = 1/\alpha$ $\left(\text{adică } R = \frac{1}{\alpha - 1}\right)$:

$K_B = 1 + (n + 1)(\alpha - 1)$ *, iar $\lim_{n \to \infty} K_B \to \infty$.

Aceasta înseamnă că *lucrînd cu* $R \geqslant \frac{1}{\alpha - 1}$, *sporirea numărului de talere mărește puterea de separare a coloanei, în principiu nelimitat atunci cînd este vorba de separarea impurității mai greu volatile. Se constată deci o diferență de comportare față de cazul îndepărtării urmelor de component mai ușor volatil.*

2.4. Refluxul minim, în cazul rectificării unui amestec binar ideal, care conține componentul mai greu volatil în cantități foarte mici, este:

$$R_{min} = \frac{1}{\alpha - 1} - \frac{x_{BD}}{x_{B_0}(\alpha - 1)} \cdot \qquad (20)$$

3. **Calculul variației compoziției reziduului din blaz cu cantitatea de distilat colectat** se face

---

* Demonstrația acestei egalități se face în felul următor:

$$K_B = (m \cdot \alpha)^{n+1} \frac{\alpha - 1}{m \cdot \alpha - 1} - \frac{\alpha(1 - m)}{m \cdot \alpha - 1} = (m \cdot \alpha)^{n+1} +$$

$$+ \frac{\alpha(1 - m)[1 - (m \cdot \alpha)^{n+1}]}{1 - m \cdot \alpha}$$

$$\lim_{m \to \frac{1}{\alpha}} \frac{\alpha(1 - m)[1 - (m \cdot \alpha)^{n+1}]}{1 - m \cdot \alpha} = \lim_{m \to \frac{1}{\alpha}} [1 + (n+1) m^n \cdot \alpha^{n+1} -$$

$$- (n + 2) m^{n+1} \cdot \alpha^{n+1}] = (\alpha - 1)(n + 1).$$

$$\lim_{m \to \frac{1}{\alpha}} K_B = 1 + (n + 1)(\alpha - 1).$$

după același raționament ca și în cazul componentului mai volatil, obținîndu-se expresii perfect analoge:

$$x_{BD} = \frac{x^0_{B_0}}{K_B \left(1 - \frac{D}{B_0}\right)^{1-1/K_B}}. \qquad (21)$$

Cantitatea (în moli) de component mai greu volatil conținut în D moli de distilat colectat este:

$$\int_0^D x_{BD}\,\mathrm{d}D = B_0 x^0_{B_0}\left[1 - \left(\frac{B_0 - D}{B_0}\right)^{1/K_B}\right]. \qquad (22)$$

Deci fracțiunea molară medie a componentului B, mai puțin volatil, în tot distilatul colectat (D moli) va fi:

$$\bar{x}_{BD} = \frac{B_0}{D} x^0_{B_0}\left[1 - \left(\frac{B_0 - D}{B_0}\right)^{1/K_B}\right]. \qquad (23)$$

Observații:

3.1. S-a precizat de la început că ecuația $y_B = x/\alpha$ care stă la baza tuturor raționamentelor noastre este valabilă numai atît timp cît $x_B \leqslant x_{B\,\mathrm{lim}}$. Rezultă:

$$x_{B_0} = \frac{x^0_{B_0}}{\left(1 - \frac{D}{B_0}\right)^{1-1/K_B}} \leqslant x_{B\,\mathrm{lim}} \qquad (24)$$

sau, dacă $1/K_B \ll 1$:

$$x_{B_0} = \frac{x^0_{B_0}}{\left(1 - \frac{D}{B_0}\right)} \leqslant x_{B\,\mathrm{lim}}. \qquad (24\text{ bis})$$

Din (24) se deduce:

$$D \leqslant B_0\left[1 - \left(\frac{x^0_{B_0}}{x_{B\,\mathrm{lim}}}\right)^{\frac{K_B}{K_B - 1}}\right] = D_{\max} \qquad (24')$$

sau, din (24 bis):

$$D \leqslant B_0\left(1 - \frac{x^0_{B_0}}{x_{B\,\mathrm{lim}}}\right) = D_{\max}. \qquad (24'\text{bis})$$

Ultimele expresii servesc pentru stabilirea domeniului de valabilitate a formulelor deduse, exprimat în cantitatea de distilat colectat în cursul unei distilări discontinue. Formulele sînt valabile pentru:

$$O \leqslant D \leqslant D_{\max}.$$

3.2. Valoarea lui D nu poate fi calculată direct din ecuația (23), decît eventual grafic. Însă pentru cazul cînd se urmărește obținerea unui distilat cu concentrația medie:

$$\bar{x}_{BD} \leqslant X_B,$$

se pot face următoarele aprecieri:

Din ecuația (23) se deduce:

$$K_B \geqslant \frac{\lg\left(1 - \frac{D}{B_0}\right)}{\lg\left(1 - \frac{D}{B_0}\frac{X_B}{x^0_{B_0}}\right)} = K_{B\,\min}. \qquad (23')$$

La o purificare avansată prin rectificare se urmărește ca D/B_0 să fie cît mai mare; de asemenea se caută să fie satisfăcută condiția:

$$\frac{X_B}{x^0_{B_0}} = 10^p,$$

unde $p \geqslant 2$. Să considerăm $D/B_0 = 0{,}5$, iar $p = 2$, rezultă:

$$K_B \geqslant \frac{\lg 0{,}5}{\lg(1 - 0{,}005)} = \frac{0{,}301}{0{,}0022} \approx 1{,}4 \cdot 10^2.$$

(Este lesne de demonstrat că, pentru $D/B_0 > 0{,}5$ sau pentru $p > 2$, K_B trebuie să fie și mai mare.)

Deci: $K_B \geqslant 10^2$.

Din cele expuse rezultă pentru R cele redate în continuare.

3.3. Considerăm o valoare:

$$R' = \frac{1 - a}{\alpha - 1} < \frac{1}{\alpha - 1},$$

a fiind o mărime pozitivă mai mică decît 1.

În acest caz:

$$\lim_{n\to\infty} K_B = \frac{\alpha}{1 - R'(\alpha - 1)} = \frac{1}{a}$$ (vezi observația *2.1*).

Trebuie să avem: $\frac{1}{a} \geqslant 10^2$ sau $a \leqslant 0{,}01$, adică:

$$\frac{1 - a}{\alpha - 1} \approx \frac{1}{\alpha - 1}.$$

Înseamnă că în practică nu se poate lucra cu $R < \frac{1}{\alpha - 1}$.

Pe de altă parte, s-a arătat (vezi observația *2.2*) că dacă: $R = \frac{1}{\alpha - 1}$, $K_B = 1 + (n + 1)(\alpha - 1)$, de unde:

$$n = \frac{K_B - 1}{\alpha - 1} \qquad (25)$$

Cum de obicei $\alpha \leqslant 2$, pentru $K_B \geqslant 10^p$ ($p \geqslant 2$) ar trebui construite coloane cu cel puțin $10^p \geqslant 100$ talere teoretice.

Urmează de aici că la purificarea înaintată prin distilare este rațional să se lucreze cu rapoarte de reflux mai mari decît $1/(\alpha - 1)$. Această valoare am denumit-o R minim, rațional (R_{mr}):

$$R_{mr} = \frac{1}{\alpha - 1}. \qquad (26)$$

3.4. Pentru $R > R_{mr}$ și n ma e, 1 poate deveni neglijabil față de $\frac{R^{n+1} \cdot \alpha^n (\alpha - 1)}{(R + 1)^n}$. În acest caz, formula (19) se simplifică, astfel:

$$K_B = \frac{(\alpha \cdot R)^{n+1}}{(R - R^{mr})(R + 1)}. \qquad (19\text{ bis})$$

3.5. Cînd α, K_B și R se cunosc, n poate fi calculat pornind de la formula (19). Se obține:

$$n = \frac{\lg \dfrac{K_B[R(\alpha-1)-1]-\alpha}{\alpha(\alpha-1)R}}{\lg \dfrac{\alpha \cdot R}{R+1}}. \qquad (27)$$

Prin simplificările de la punctul precedent, această expresie devine:

$$n = \frac{\lg \dfrac{K_B(R-R_{mr})}{\alpha \cdot R}}{\lg \dfrac{\alpha \cdot R}{R+1}}. \qquad (27\text{ bis})$$

Se observă că $\lim\limits_{R\to\infty} n = \dfrac{\lg \dfrac{K_B}{\alpha}}{\lg \alpha}$. (27'bis)

4. **Exemple numerice.** S-a ales sistemul $SiCl_4-PCl_3$, deoarece pentru acesta s-au găsit date experimentale în literatura de specialitate [21]. Conform acestora, volatilitatea relativă extrapolată la un conținut infinit mic de PCl_3 este $\alpha = 1{,}4$. Această valoare se va presupune constantă. Deci $R_{mr} = 2{,}5$.

Tot din aceste date se deduce:

$$x_{B\,\lim} \approx 0{,}01 \text{ moli/mol}.$$

Fie: $x^0_{B_0} = 0{,}001$ moli/mol; $X_B = 1.10^{-8}$ moli/mol.

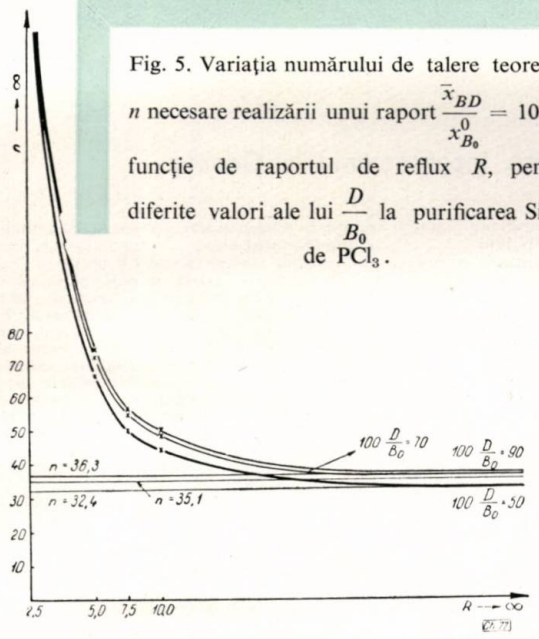


Fig. 5. Variația numărului de talere teoretice n necesare realizării unui raport $\dfrac{\overline{x}_{BD}}{x^0_{B_0}} = 10^{-5}$, funcție de raportul de reflux R, pentru diferite valori ale lui $\dfrac{D}{B_0}$ la purificarea $SiCl_4$ de PCl_3.

În tabela 3 s-au trecut valorile minime ale raportului de separare K_B necesare obținerii unui cap de distilare cu $\overline{x}_{BD} = X_B = 1{,}10^{-8}$, în cazul unor cantități variabile de distilat colectat, precum și rapoartele de reflux R și numerele de talere teoretice n care asigură valorile respective ale lui $K_{B\,\min}$.

În figura 5 s-a reprezentat variația numărului de talere n necesar obținerii unui cap de distilare de 10^5 ori mai sărac în component mai greu volatil decît lichidul inițial, în funcție de raportul de reflux R, pentru diferite procente de distilat (100 D/B_0) colectat.

Tabela 3

CORELAȚIA DINTRE $\%\,\dfrac{D}{B_0}$ PE DE O PARTE ȘI $K_{B\,\min}$ (RESPECTIV R ȘI n) PE DE ALTĂ PARTE, PENTRU: $\alpha = 1{,}4$ ($R_{mr} = 2{,}5$); $x^0_{B\,\lim} = 0{,}01$; $x^0_{B_0} = 0{,}001$; $X_B = 1.10^{-8}$. DOMENIUL DE VALABILITATE A FORMULELOR CALCULAT DIN ECUAȚIA (24' bis): $0 < 100\,\dfrac{D}{B_0} < 90$.

$100\,\frac{D}{B_0}$	$K_{B\,\min}$*	R	n**
1	2	3	4
50	$7{,}525.10^4$	2,5	$1{,}9.10^5$
50	$7{,}525.10^4$	5,0	66,21
50	$7{,}525.10^4$	7,5	49,62
50	$7{,}525.10^4$	10,0	44,00
50	$7{,}525.10^4$	$R\to\infty$	32,38
70	$1{,}867.10^5$	2,5	$4{,}7.10^5$
70	$1{,}867.10^5$	5,0	72,11
70	$1{,}867.10^5$	7,5	53,90
70	$1{,}867.10^5$	10,0	47,78
70	$1{,}867.10^5$	$R\to\infty$	35,08
90	$2{,}777.10^5$	2,5	$6{,}9.10^5$
90	$2.777.10^5$	5,0	74,69
90	$2{,}777.10^5$	7,5	55,81
90	$2{,}777.10^5$	10,0	49,42
90	$2{,}777.10^5$	$R\to\infty$	36,26

* Calculat după ecuația (23').
** Valorile lui n s-au calculat în general după ecuația (27bis), cu excepția celor corespunzătoare lui $R = R_{mr}$, la calculul cărora s-a folosit ecuația (25), precum și a celor corespunzătoare lui $R\to\infty$, care s-au calculat cu ecuația (27'bis).

Din datele tabelei 3, cum și din figura 5 reiese că, în cazul rectificării cu scopul îndepărtării componentului mai greu volatil, eficacitatea coloanei se poate mări foarte mult, sporind numărul de talere, chiar la rapoarte de reflux relativ mici. Mărirea raportului de reflux peste o anumită limită nu contribuie prea mult la reducerea numărului de talere necesare realizării aceleiași eficacități de separare.

Concluzii

S-au dedus formule privind rectificarea discontinuă a unui amestec binar ideal, în cazul-limită cînd concentrația componentului mai greu volatil este foarte mică. Aceste formule sînt analoge celor redate în partea I a acestei lucrări, privind îndepărtarea prin rectificare a componentului mai ușor volatil, și pot fi folosite în scopuri asemănătoare.

Separarea urmelor de component mai puțin volatil prezintă, față de cazul tratat în partea I, următoarele deosebiri esențiale:

— Valabilitatea formulelor este limitată nu numai de compoziția inițială a amestecului din blaz, dar și de concentrația lui finală în impuritatea mai nevolatilă, aceasta neavînd voie să depășească o anumită valoare maximă.

— Existența unui prag minim al raportului de reflux (diferit de R_{min} propriu-zis), în sensul că separările de mare eficacitate devin posibile în practică numai prin depășirea acestui prag.

— În timp ce puterea de separare a coloanei pentru impuritatea mai ușor volatilă poate fi mărită arbitrar numai prin creșterea raportului de reflux, în cazul impurității mai greu volatile eficacitatea coloanei poate fi crescută oricît de mult, prin sporirea numărului de talere, cu condiția depășirii pragului mai sus amintit, relativ surprinzător de coborît, al raportului de reflux.

Drept exemplu numeric s-au calculat rapoartele de reflux R și numerele de talere teoretice n necesare pentru separarea unor cantități variabile de cap de distilare de 10^5 ori mai sărace în PCl_3 decît $SiCl_4$ introdusă inițial în blaz. Volatilitatea relativă (α) s-a presupus constantă în domeniul de concentrații studiat.

Din rezultatele calculelor se poate trage concluzia că o purificare foarte avansată și recuperarea a 50—90% din încărcătura inițială a blazului este posibilă în coloane cu un număr de talere teoretice cuprins între 44 și 75, lucrînd cu rapoarte de reflux relativ mici (5—10), dar superioare valorii 2,5.

Observație privind aplicabilitatea formulelor menționate pentru amestecuri neideale

Pentru ca formulele deduse în ambele părți ale lucrării să poată fi extinse asupra amestecurilor binare neideale, conținînd unul dintre componenți în cantități foarte reduse, este suficientă îndeplinirea unei singure condiții, și anume:

Constanța volatilității relative (α) la diluții infinitezimale ale componentului prezent ca impuritate. În ultimă analiză, această condiție este asigurată atunci cînd coeficientul de activitate al componentului minor este constant.

După cum rezultă din lucrarea lui K r a p u h i n și C e r n i a e v [8], în cazul amestecurilor binare de doi componenți nepolari sau puțin polari, condiția arătată este probabil satisfăcută. Autorii demonstrează experimental constanța lui α în sistemul $SiCl_4$— PCl_3, între 10^{-6} și 10^{-8} PCl_3.

O comportare analogă este de așteptat și în cazul sistemului $HSiCl_3$— BCl_3. Acest fapt sugerează ideea că formulele prezentate vor putea fi aplicate cantitativ pentru un număr mare de amestecuri reale, folosind eventual diferite valori α pentru diversele domenii de concentrații.

Bibliografie

20. W o h l, A. În: Rev. Chim. 13, nr. 6, iun. 1962, p. 351—355.
21. N i s e l s o n, L. A. și S e r i a k o v, G. V. În: Jurnal neorganiceskoi himii, 5, nr. 5, mai 1960, p. 1 139.

Mulțumim pe această cale tov. prof. dr. ing. Em. B r a t u și tov. candidat în științe tehnice ing. I. N i e d e r k o r n pentru îndrumarea științifică și conturarea problemei.

Mărci de fabrică și de comerț românești înregistrate internațional la Geneva

Valabile fiecare în majoritatea țărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA « DANUBIANA » înregistrată internațional sub nr. **259825/1962.**
Titular: **Uzina de anvelope « Danubiana», București.**

Danubiana

Mărfurile protejate: anvelope și camere de aer de toate dimensiunile și pentru orice destinație.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 9259/1961.

MARCA « D » înregistrată internațional sub nr. **259826/1962.**
Titular: **Uzina de anvelope « Danubiana», București.**

Mărfurile protejate: anvelope și camere de aer de toate dimensiunile și pentru orice destinație.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 9260/1961.

MARCA « ASLAVIT H³ » cu emblemă, înregistrată internațional sub nr. **259827/1962.**
Titular: **Fabrica de medicamente « Fiola », București.**

Aslavit H³

Mărfurile protejate: medicamente folosite în tratamentul curativ și profilactic al fenomenelor de îmbătrînire și a altor tulburări trofice, astenii psihice și fizice, arterioscleroza cerebrală, Parkinson senil, spasme cerebrale, sechele post hemiplegice, nevralgii, nevrite, reumatism degenerativ, anghină de piept, sechele de infarct miocardic, arterite, acrocianoză, distrofilie cutanee și ale fanerelor (cheratoză, senilă, vitiligo, eczemă, lichen plan, sclerodermie, psoriasis, alopecie, ulcer trofic, ulcer gastro-duodenal, astm bronșic).
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 4656/1962.

MARCA « RELON », înregistrată internațional sub nr. 230896/1960.
Titular: **Uzina de fibre sintetice « Săvinești », Săvinești.**

Relon

Mărfurile protejate: rășină poliamidică sub formă de fire, materiale de sprijare, lacuri și piele sintetică, astfel: fire continue și fire scurte, fire supraelastice, amestecuri pentru stofe și tricotaje cu lînă, bumbac, celofibră, mătase acetat, mătase cupro-amoniacală și alte fibre artificiale și sintetice; tricotaje, tricotaje pentru copii, ciorapi de damă și bărbătești, șosete, bonete, pulovere, șaluri, mănuși, haine de sport (treninguri), costume de baie, fileuri de păr, dantelă, țesături, lenjerie de damă și bărbătească, bluze, lenjerie de pat, tul, marchizete, cravate, corsete, panglici, șireturi de pantofi; stofe pentru haine, gabardină, salopete, halate de protecție, haine de ski, șorțuri; covoare, blănuri, pături, perdele, draperii, drapele; căptușeală pentru saci de dormit, stofe pentru mobilă, țesături decorative, tapiserie pentru vehicule, cord pentru anvelope de mașini și avioane, țesături pentru filtre, pîslă tehnică pentru industria hîrtiei, zahărului etc., parașute, foi de cort, frînghii pentru alpinism și alte scopuri.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 9584/1959.

MARCA « U. S. G. UZINELE SODICE GOVORA », înregistrată internațional sub nr. 258941/1962.
Titular: **Uzinele sodice-Govora.**

U.S.G.
UZINELE SODICE GOVORA

Mărfurile protejate: sodă calcinată și sodă caustică.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 3362/1962.

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete și invenții pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerț a R.P.R.

A. Pavel*

Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor duble

Asupra domeniului de utilizare a dispozitivelor de strangulare

După metoda de măsurare, aparatele pentru măsurarea debitului fluidelor se clasifică astfel:

— aparate care folosesc căderea de presiune realizată în anumite condiții determinate:

— aparate bazate pe măsurarea directă a volumului sau greutății.

La rîndul lor, aparatele bazate pe căderea de presiune, realizată în anumite condiții, se împart în:

— aparate cu cădere variabilă a presiunii (cu diafragme, cu ajutaje, cu tuburi Venturi, manometre diferențiale de diferite tipuri);

— aparate cu cădere constantă a presiunii (debitmetre cu piston, debitmetre cu flotor, rotametre).

În cele ce urmează se va prezenta domeniul de utilizare a aparatelor de debit cu cădere variabilă a presiunii.

Pentru aceste aparate, expresia debitului volumetric orar este următoarea:

$$Q = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d^2 \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{\gamma_1}},\quad \text{m}^3/\text{h} \qquad (1)$$

iar expresia debitului gravimetric este următoarea:

$$G = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d^2 \sqrt{(p_1 - p_2)\gamma_1},\ \text{kgf/h} \qquad (2)$$

în care:

α este coeficient de debit;

ε — coe cient de expansiune a fluidului;

d — diametrul orificiului dispozitivului de strangulare (diafragmei, ajutajului sau tubului Venturi), cm;

p_1, p_2 — presiunea în centrul vînei de fluid, înainte și, respectiv, după dispozitivul de strangulare, kgf/m²;

γ_1 — greutatea specifică a fluidului în condiții de lucru (la presiunea p_1 și temperatura T_1) înaintea dispozitivului de strangulare, kgf/m²;

T_1 — temperatura în centrul vînei de fluid înaintea dispozitivului de strangulare, °K.

Dacă se ține seamă de dilatarea termică a materialului dispozitivului de strangulare în cazul unor temperaturi ridicate ale fluidului, este necesară introducerea unei corecții de temperatură:

$$K_t = \frac{d_t^2}{d_n^2}, \qquad (3)$$

în care:

d_n este diametrul orificiului dispozitivului de strangulare la temperatura normală, +20°C;

d_t — diametrul orificiului dispozitivului de strangulare la temperatura de lucru t.

Atunci:

$$d_t^2 = K_t \cdot d_n^2, \qquad (3a)$$

coeficientul K_t urmînd să se determine experimental.

Considerînd dilatarea termică a secțiunii transversale a orificiului dispozitivului de strangulare și înlocuind diferența de presiune $p_1 - p_2$, în kgf/m², prin denivelarea unei coloane de apă h, exprimată în mm, (1 kgf/m² = 1 mm col. apă), ecuația debitului devine:

$$Q = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d_t^2 \sqrt{\frac{h}{\gamma_1}}\quad (\text{m}^3/\text{h}) \qquad (4)$$

$$Q = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d_t^2 \sqrt{\gamma_1 \cdot h}\quad (\text{kgf/h}). \qquad (5)$$

În practică se impun fie determinarea debitului în funcție de diametrul interior al conductei, diametrul adoptat al orificiului dispozitivului de strangulare, căderea de presiune, temperatura și presiunea fluidului, fie determinarea diametrului orificiului necesar.

Și într-un caz și în celălalt sînt necesare cunoașterea și menținerea constantă a valorii coeficientului de debit α pentru un domeniu cît mai larg de debite, care să cuprindă și debite corespunzătoare unor numere Reynolds mici.

Dar coeficienții de debit pentru diafragmele normale (fig. 1), ajutaje (fig. 2) și tuburi Venturi (fig. 3) sînt constanți numai pentru numere Reynolds mai mari

* Aspirant la Institutul de petrol «Gubkin» din Moscova.

decît o valoare minimă determinată. Denumind secțiune relativă raportul $m = \frac{d^2}{D^2}$, unde d este diametrul orificiului dispozitivului de strangulare și D — diametrul interior al conductei, din figurile 1, 2 și 3 se vede că valorile limitative ale coeficientului α = const., diferite pentru diferite secțiuni relative m, sînt dispuse pe o curbă numită curbă a limitei admisibile. Această curbă separă domeniul unde coeficienții de debit sînt constanți de domeniul unde acești coeficienți sînt variabili. Pentru o secțiune relativă m dată, măsurarea debitului în domeniul numerelor Reynolds inferioare celor limită este imprecisă, întrucît coeficienții de debit nu mai sînt constanți. Precizia măsurării debitelor în acest domeniu se poate mări pe două căi:

— prin micșorarea secțiunii relative m, cînd limita admisibilă se deplasează în domeniul numerelor Reynolds mici. Aceasta nu este întotdeauna posibil, întrucît, prin micșorarea lui m, căderea de presiune și pierderea de presiune (ireversibilă) cresc într-o măsură mai mare decît micșorarea limitei admisibile a numărului Reynolds, iar presiunea statică existentă poate să fie insuficientă pentru a acoperi căderea și pierderile de presiune;

— prin mărirea numărului Reynolds, micșorînd diametrul conductei în care urmează să se instaleze dispozitivul de strangulare. Reducerea diametrului conductei, deși dă o creștere liniară a numărului Reynolds, pentru obținerea unui debit maxim dat cere mărirea denivelării h [v. formula (5) pentru $d^2 = mD^2$] care, în majoritatea cazurilor, este limitată de presiunea statică existentă.

Avîndu-se în vedere aceste dificultăți, s-a admis totuși măsurarea debitelor și în domeniul numerelor Reynolds sub limita admisibilă, introducîndu-se coeficienți de corecție.

Această metodă dovedindu-se incomodă, s-a trecut la cercetarea și propunerea de diferite noi construcții de dispozitive de strangulare cu coeficienți de debit constanți în domeniul numerelor Reynolds mici, ca, de exemplu, ajutaje alungite și scurtate și diafragme cu intrări și ieșiri teșite. Noile dispozitive propuse prezintă însă o serie de dezavantaje. Spre deosebire de dispozitivele de strangulare normale, coeficienții de debit au nu numai o limită admisibilă inferioară, ci și una superioară, care mărginește utilizarea lor. În afara acestor limite, coeficienții de debit variază mai mult decît la dispozitivele de strangulare normale și chiar cu salturi.

În plus, asemenea dispozitive s-au dovedit avantajoase numai pentru anumite secțiuni relative m, determinate.

După cum se știe, pentru dispozitivele de strangulare, expresia de calcul a coeficientului de debit este următoarea:

$$\alpha = \sqrt{\frac{c_1}{\frac{c_2 + \lambda}{\mu^2} - c_3 m^2}} \qquad (6)$$

în care:

μ este coeficient de strangulare a vînei de fluid (pentru ajutaje $\mu = 1$; pentru diafragme simple $\mu_{min} = 0{,}6$);

λ — coeficient de frecare a vînei de fluid;

$m = \frac{d^2}{D^2}$ — secțiunea relativă;

c_1, c_2, c_3 — mărimi constante.

Fig. 1. Coeficienții de debit pentru diafragmele normale.

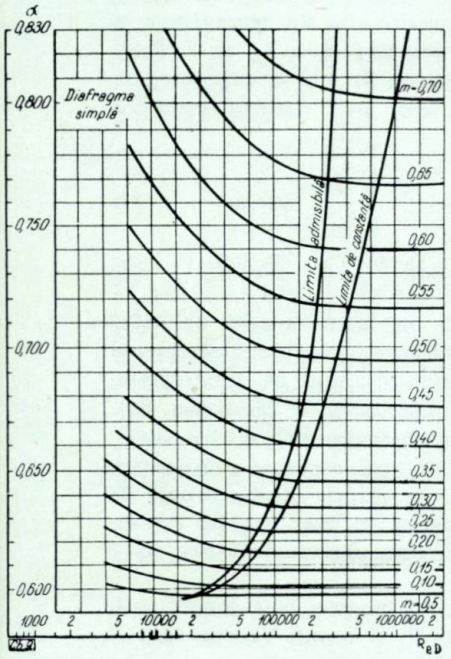


Fig. 2. Coeficienții de debit pentru ajutaje.

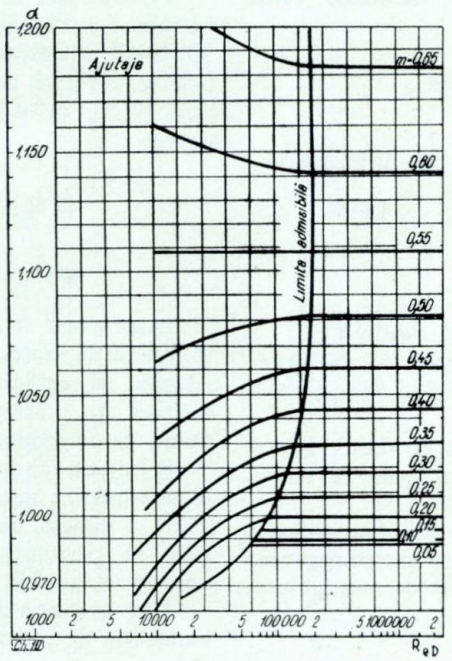
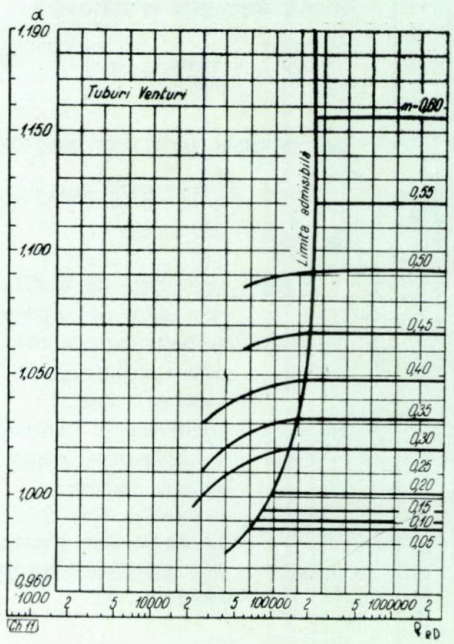


Fig. 3. Coeficienții de debit pentru tuburi Venturi.



Din analiza formulei (6) rezultă că realizarea unui dispozitiv de strangulare al cărui coeficient de debit să nu depindă de numărul Reynolds se poate obține printr-una din următoarele două căi:

— realizarea unui astfel de dispozitiv de strangulare la care coeficientul de strangulare a vînei $\mu = 1$ pentru toate numerele Reynolds, iar coeficientul de frecare $\lambda = 0$ (la ajutajele normale $\mu = 1$, însă $\lambda \neq 0$ și variază cu variația numărului Reynolds);

— realizarea unui astfel de dispozitiv de strangulare, la care acțiunea nefavorabilă a coeficienților de strangulare μ și frecare λ se compensează reciproc, astfel că α rămîne constant cu variația numărului Reynolds. În cea mai mare măsură, această din urmă condiție este îndeplinită de diafragmele duble.

Diafragme duble

Diafragma dublă (fig. 4) se compune din două diafragme normale (fig. 5), dispuse în conductă la o anumită distanță una de alta. Diafragma frontală — considerînd direcția fluxului de fluid — are o secțiune relativă m mai mare decît a doua diafragmă, dispusă în spatele ei (în aval). Ambele diafragme creează astfel un ajutaj cu perete lichid, perete ce înconjură fluxul turbulent care apare datorită existenței tensiunilor de deplasare la conturul de separare între straturile de lichid mișcătoare și nemișcătoare. Întrucît, într-un flux turbulent, frecarea depinde numai de inerția masei mediului curgător, înseamnă că $\lambda = \text{const}$. În plus, modul de orientare a ambelor diafragme determină o anumită strangulare a vînei de fluid, care depinde de diametrul diafragmelor și de distanța dintre ele. Întrucît, în tot timpul procesului, nu se schimbă nici diametrele și nici distanța dintre diafragme, înseamnă că nu se schimbă nici strangularea și deci $\mu = \text{const}$. Conform formulei (6) rezultă că, în acest caz, coeficientul de debit α este constant și nu depinde de numărul Reynolds (în domeniul turbulent).

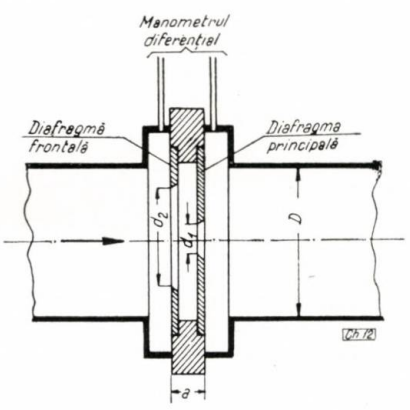


Fig. 4. Diafragmă dublă.

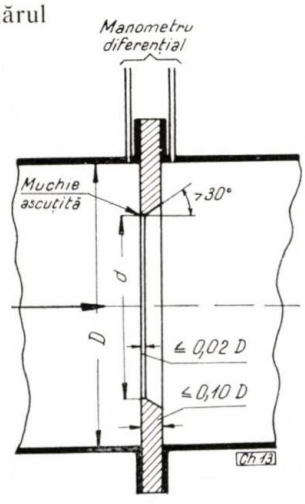


Fig. 5. Diafragmă normală.

Diafragmele duble permit extinderea considerabilă a limitelor de măsurare a debitului cu ajutorul dispozitivelor de strangulare. În mod practic, aceste diafragme sînt avantajoase pentru întreaga gamă de secțiuni relative m. Coeficientul lor de debit nu are limită superioară de constanță, iar limita inferioară este dispusă mai aproape de domeniul laminar decît în cazul altor dispozitive de strangulare cunoscute. Pentru comparare, în tabela 1 sînt indicate limitele de constanță pentru α pentru diafragmele normale, ajutaje și diafragmele duble. Se vede că limita inferioară de constanță pentru α în cazul diafragmelor duble este, în medie, de 20 de ori mai mică decît în cazul dispozitivelor normale de strangulare.

Tabela 1

LIMITELE DE CONSTANȚĂ ALE COEFICIENTULUI DE DEBIT α

Dispozitivul de strangulare	Re_D					
	$m = 0{,}1$	$m = 0{,}2$	$m = 0{,}3$	$m = 0{,}4$	$m = 0{,}5$	$m = 0{,}6$
Diafragmă dublă	2 500	3 500	5 000	7 300	10 000	15 000
Diafragmă normală	30 000	55 000	95 000	130 000	200 000	250 000
Ajutaje	70 000	90 000	120 000	160 000	200 000	200 000

Notă: Pentru diafragmele duble prin m se va înțelege secțiunea relativă a diafragmei principale (aval).

Cercetările au evidențiat și alte avantaje. Astfel:

— coeficienții de debit ai diafragmelor duble nu depind de diametrul conductei și, în consecință, sînt aplicabili pentru orice secțiune de tuburi;

— abaterile diametrului conductei de la valoarea nominală au o influență mai mică asupra coeficientului de debit în cazul diafragmelor duble, întrucît forma vînei ce curge prin diafragma dublă nu depinde de raportul forțelor de frecare și forțelor de inerție, ca în cazul diafragmelor normale, ci este determinată numai de dimensiunile constructive ale diafragmei;

— din același motiv, rugozitatea pereților conductei, care acționează în sensul micșorării diametrului conductei, are o influență mai mică;

— pentru o aceeași cădere de presiune și aceleași secțiuni relative, pierderea hidraulică în diafragmele duble este mai mică decît în diafragmele normale, însă mai mare decît în ajutaje.

Notîndu-se:

$m_1 = \left(\frac{d_1}{D}\right)^2$ — secțiunea relativă a diafragmei principale;

$m_2 = \left(\frac{d_2}{D}\right)^2$ — secțiunea relativă a diafragmei frontale;

a — distanța dintre diafragme;

D — diametrul interior al conductei;

$n = \frac{a}{D}$,

în figura 6 este indicată limita de constanță a coeficientului de debit pentru diafragmele duble, pentru diferite secțiuni relative m_1, iar în tabela 2 sînt date dimensiunile constructive optime ale diafragmelor duble.

Din figura 7 rezultă că distanța optimă dintre cele două diafragme (frontală și principală) trebuie să fie cuprinsă în limitele $m = 0{,}4 \div 0{,}6$, și nu $a = D/3$, așa

cum este recomandat în unele manuale. În intervalul $n = 0{,}4 \div 0{,}6$, curbele m_1 sînt dispuse aproape orizontal, și variații mari ale mărimii n nu provoacă o variație sensibilă a mărimii m_1.

În ceea ce privește porțiunile drepte ale conductei înainte și după diafragmă, diafragmele duble ocupă un loc mediu între diafragmele normale și ajutaje.

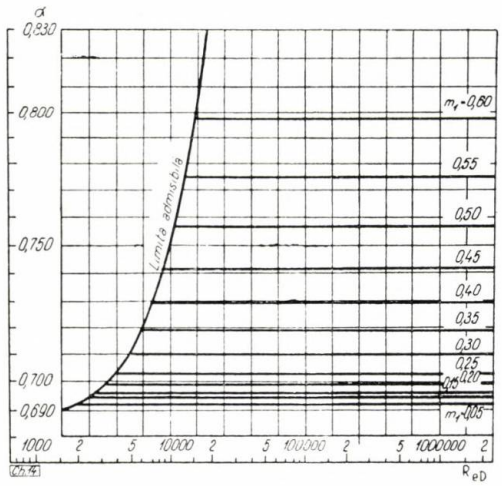


Fig. 6. Limita de constanță a coeficientului de debit pentru diafragmele duble.

Pe baza rezultatelor cercetărilor experimentale privind determinarea coeficienților de debit pentru diafragmele duble, au fost calculate, prin interpolare, valorile practice ale acestor coeficienți pentru rapoarte ale diametrului diafragmei principale la diametrul conductei, de la $\frac{d_1}{D} = 0{,}01$ la $\frac{d_1}{D} = 0{,}83$ (tabela 3). Dacă se compară aceste valori cu cele pentru diafragme simple, legătura dintre ele poate fi exprimată prin ecuația:

$$\frac{\alpha_{\text{dublu}}}{\alpha_{\text{simplu}}} = 1{,}17 - 0{,}17\left(\frac{d_2}{D}\right)^2 + 0{,}016\left(\frac{d_2}{D}\right)^4, \qquad (7)$$

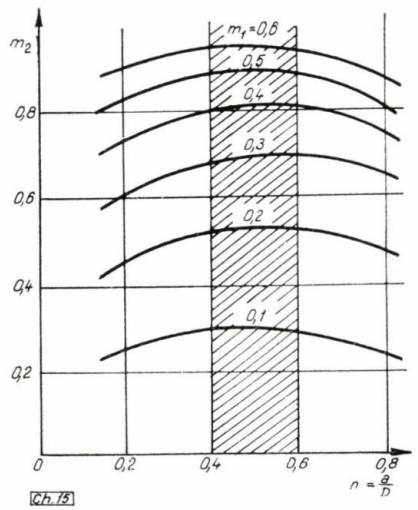


Fig. 7. Distanțele optime și rapoartele diametrelor pentru diafragmele duble.

din care se poate obține o formulă de interpolare simplă pentru coeficienții de debit ai diafragmelor duble:

$$\alpha_{\text{dublu}} = 0{,}692 + 0{,}11\left(\frac{d_2}{D}\right)^4 + 0{,}3\left(\frac{d_2}{D}\right)^6. \qquad (8)$$

Tabela 2

DIMENSIUNILE CONSTRUCTIVE OPTIME PENTRU DIAFRAGMELE DUBLE

$n = \frac{a}{D}$	m_2 pentru:					
	$m_1 = 0{,}1$	$m_1 = 0{,}2$	$m_1 = 0{,}3$	$m_1 = 0{,}4$	$m_1 = 0{,}5$	$m_1 = 0{,}6$
0,15	0,2400	0,4140	0,5640	0,6855	0,7830	0,8595
0,2	0,2640	0,4470	0,6090	0,7320	0,8280	0,8970
0,3	0,2850	0,4965	0,6570	0,7815	0,8790	0,9330
0,4	0,2925	0,5235	0,6825	0,8055	0,8970	0,9495
0,5	0,2955	0,5925	0,6900	0,8100	0,8955	0,9545
0,6	0,2940	0,5280	0,6855	0,8015	0,8835	0,9430
0,7	0,2745	0,5115	0,6705	0,7815	0,8535	0,9135
0,8	0,2430	0,4845	0,6540	0,7545	0,8160	0,8805

Tabela 3

VALORILE PRACTICE ALE COEFICIENȚILOR DE DEBIT ÎN CAZUL DIAFRAGMELOR DUBLE

$\frac{d_1}{D}$	$\frac{d_2}{D}$	α	x	$\frac{d_1}{D}$	$\frac{d_2}{D}$	α	x
0,00	0,0000	0,6920	0,000000	0,42	0,6937	0,6971	0,1540
0,01	0,0172	0,6920	0,000087	0,43	0,7065	0,6975	0,1615
0,02	0,0344	0,6920	0,000347	0,44	0,7199	0,6983	0,1693
0,03	0,0516	0,6920	0,000780	0,45	0,7311	0,6990	0,1773
0,04	0,0688	0,6920	0,001386	0,46	0,7430	0,6998	0,1849
0,05	0,0861	0,6920	0,002166	0,47	0,7545	0,7005	0,1938
0,06	0,1033	0,6920	0,003119	0,48	0,7658	0,7018	0,2025
0,07	0,1205	0,6920	0,004246	0,49	0,7768	0,7025	0,2112
0,08	0,1377	0,6920	0,005546	0,50	0,7875	0,7036	0,2203
0,09	0,1550	0,6920	0,007019	0,51	0,7979	0,7047	0,2295
0,10	0,1721	0,6920	0,008665	0,52	0,8082	0,7060	0,2390
0,11	0,1893	0,6920	0,010486	0,53	0,8179	0,7073	0,2488
0,12	0,2065	0,6920	0,012478	0,54	0,8275	0,7088	0,2588
0,13	0,2238	0,6920	0,014645	0,55	0,8368	0,7110	0,2693
0,14	0,2410	0,6920	0,016985	0,56	0,8458	0,7121	0,2796
0,15	0,2582	0,6921	0,019500	0,57	0,8545	0,7139	0,2905
0,16	0,2754	0,6921	0,02218	0,58	0,8629	0,7159	0,3016
0,17	0,2926	0,6921	0,02505	0,59	0,8711	0,7180	0,3130
0,18	0,3098	0,6921	0,02808	0,60	0,8790	0,7203	0,3247
0,19	0,3270	0,6922	0,03129	0,61	0,8867	0,7227	0,3367
0,20	0,3442	0,6922	0,03467	0,62	0,8940	0,7253	0,3491
0,21	0,3615	0,6922	0,03823	0,63	0,9002	0,7281	0,3619
0,22	0,3787	0,6923	0,04196	0,64	0,9079	0,7311	0,3750
0,23	0,3959	0,6924	0,04586	0,65	0,9144	0,7343	0,3885
0,24	0,4131	0,6924	0,04994	0,66	0,9207	0,7377	0,4024
0,25	0,4303	0,6925	0,05416	0,67	0,9266	0,7413	0,4167
0,26	0,4475	0,6926	0,05863	0,68	0,9324	0,7452	0,4315
0,27	0,4657	0,6927	0,06323	0,69	0,9378	0,7493	0,4473
0,28	0,4819	0,6929	0,06802	0,70	0,9430	0,7537	0,4626
0,29	0,4991	0,6930	0,07298	0,71	0,9480	0,7584	0,4787
0,30	0,5164	0,6931	0,07811	0,72	0,9545	0,7634	0,4955
0,31	0,5330	0,6933	0,08343	0,73	0,9577	0,7686	0,5129
0,32	0,5492	0,6935	0,08893	0,74	0,9612	0,7743	0,5309
0,33	0,5651	0,6937	0,09459	0,75	0,9652	0,7802	0,5495
0,34	0,5807	0,6939	0,10045	0,76	0,9688	0,7865	0,5689
0,35	0,5959	0,6942	0,1065	0,77	0,9722	0,7929	0,5887
0,36	0,6109	0,6945	0,1127	0,78	0,9756	0,8003	0,6097
0,37	0,6255	0,6948	0,1191	0,79	0,9784	0,8077	0,6312
0,38	0,6397	0,6952	0,1257	0,80	0,9811	0,8157	0,6534
0,39	0,6537	0,6956	0,1325	0,81	0,9836	0,8241	0,6771
0,40	0,6674	0,6960	0,1395	0,82	0,9869	0,8329	0,7013
0,41	0,6807	0,6965	0,1466	0,83	0,9880	0,8423	0,7266

Notă: Valorile $\frac{d_2}{D}$ au fost calculate pentru o distanță între diafragme $a = 0{,}5\ D$.

Compararea coeficienților de debit, calculați cu formula (8), cu coeficienții de debit determinați experimental, indică o eroare de $\pm$ 0,2%, ceea ce nu depășește eroarea determinării experimentale.

Calculul diafragmelor duble

După cum s-a arătat, diafragma dublă reprezintă un ajutaj cu perete lichid, cea mai îngustă secțiune a acestui ajutaj fiind orificiul diafragmei principale (din aval, g. 4). De aceea valorile coeficientului de debit α și diametrului secțiunii înguste trebuie să fie raportate la diafragma principală (aval). În rest, ecuația debitului pentru diafragma dublă nu diferă de cea pentru diafragma simplă [ecuațiile (4) și (5)].

Calculul diafragmelor duble se efectuează după diafragma principală, în același mod ca pentru o diafragmă simplă.

Întrucît se dispune de o singură ecuație cu două necunoscute — diametrul orificiului diafragmei principale d_2 și coeficientul de debit α, care depinde de diametrul d_2 — ecuațiile de bază (4) și (5) se transformă în ecuația:

$$x = \frac{Q \cdot \sqrt{\gamma_1}}{\varepsilon \cdot D_t^2 \cdot \sqrt{h}}; \qquad (9)$$

$$x = \frac{G \sqrt{v_1}}{\varepsilon \cdot D_t^2 \cdot \sqrt{h}}; \qquad (10)$$

pentru $x = 1{,}2522\ \alpha\, m$:

$$m = \frac{d_t^2}{D_t^2};$$

în care:

v_1 este volumul specific al fluidului în condiții de lucru (la presiunea p_1 și temperatura T_1) înaintea dispozitivului de strangulare, m³/kgf;

D_t — diametrul conductei, la temperatura de lucru t, cm;

$Q.\gamma_1$ — sînt raportate la starea mediului de lucru înainte de diafragmă (la presiunea p_1 și temperatura T_1).

În partea stîngă a acestei ecuații se găsesc mărimile necunoscute $x = 1{,}2522\ \alpha m$, iar în dreapta datele inițiale de calcul cunoscute. Întrucît coeficientul de expansiune ε depinde de asemenea de secțiunea relativă $\left(\frac{d^2}{D}\right)^2$, încă necunoscută, inițial se admite $\varepsilon = 1$; atunci ecuația devine:

$$x_1 = \frac{Q \cdot \sqrt{\gamma_1}}{D_t^2 \cdot \sqrt{h}}; \qquad (9a)$$

$$x_1 = \frac{G \cdot \sqrt{v_1}}{D_t^2 \sqrt{h}}. \qquad (10a)$$

Cu valoarea găsită a funcției ajutătoare x_1 din figura 8 (curba pentru diafragme duble) se găsește valoarea secțiunii relative $m' = \left(\frac{d}{D}\right)^2$, pentru care încă nu s-a luat în considerare valoarea mărimii ε.

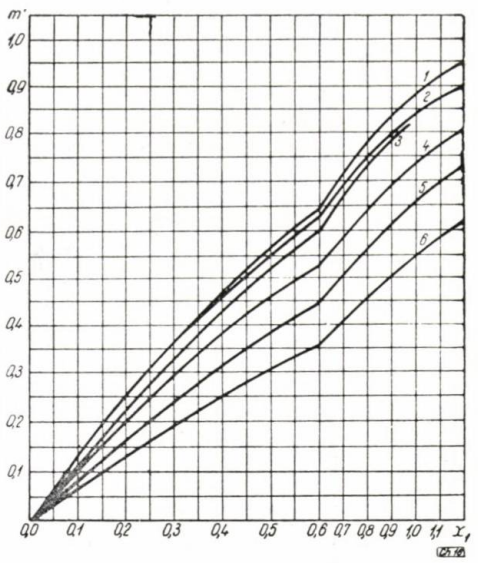


Fig. 8. Valoarea parametrului m' pentru dispozitivele de strangulare.

Apoi se calculează valoarea căderii relative H, corespunzătoare valorii căderii maxime h, admisă pentru calcul, cu formula:

$$H = 0{,}5\,\frac{h}{p_1} \qquad (11)$$

în care p_1 este presiunea absolută înainte de diafragmă, în aceleași unități de măsură cu h.

Pentru această valoare H și valoarea m' mai înainte calculată, din figurile 9—12 se determină coeficientul de expansiune ε. Apoi se determină valoarea reală a funcției x:

$$x = \frac{x_1}{\varepsilon}, \qquad (12)$$

și cu ajutorul ei se determină $m_1 = \frac{d_1}{D}$ pentru diafragma principală din figura 13 și $m_2 = \frac{d_2}{D}$ pentru diafragma frontală din figura 14, pentru o distanță optimă între diafragme:

$$a = 0{,}5\ D \pm 2\%, \qquad (13)$$

Diametrul diafragmei principale (aval) se determină din valoarea găsită $\frac{d_1}{D}$ cu o toleranță de $\pm 0{,}1\%$:

$$d_1 = \left(\frac{d_1}{D}\right) \cdot D_t \pm 0{,}1\%, \qquad (14)$$

iar diametrul diafragmei frontale (ajutătoare) se determină din valoarea găsită $\frac{d_2}{D}$ cu o toleranță de $\pm 0{,}2\%$:

$$d_2 = \left(\frac{d_2}{D}\right) \cdot D_t \pm 0{,}2\%. \qquad (15)$$

Coeficientul de debit α se determină din tabela 3.

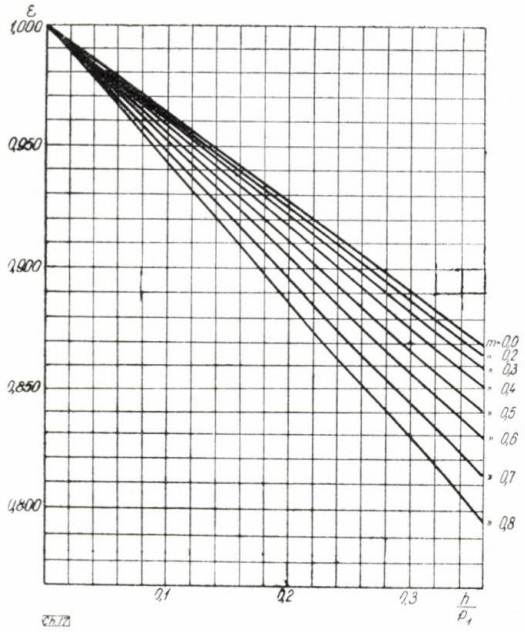


Fig. 9. Coeficientul ε pentru diafragme în cazul aburului saturat și gazelor poliatomice.

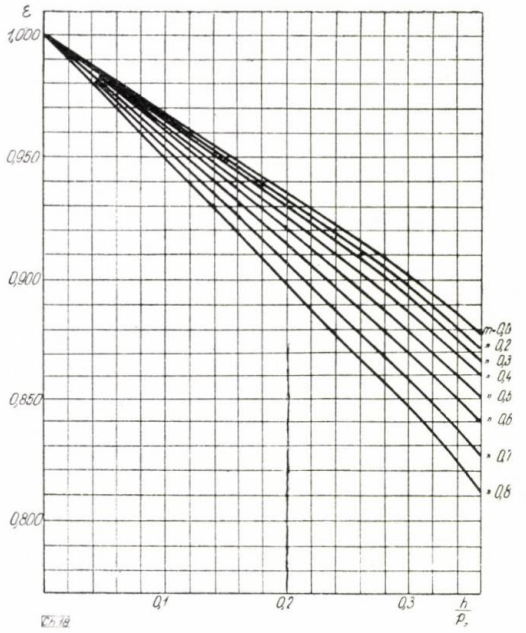


Fig. 10. Coeficientul ε pentru diafragme în cazul aburului supraîncălzit și gazelor triatomice.

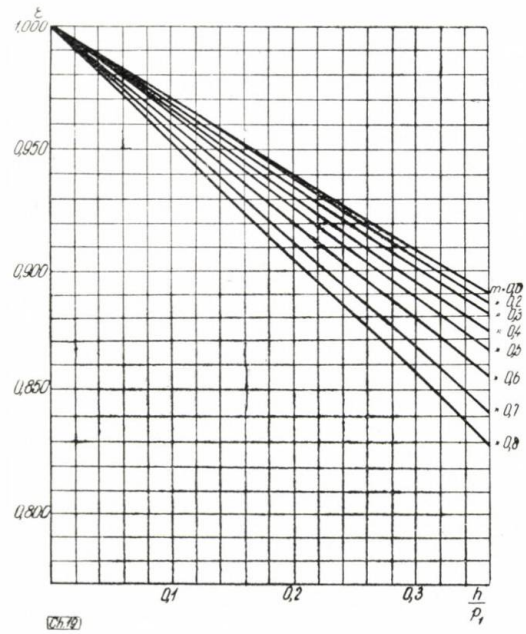


Fig. 11. Coeficientul ε pentru diafragme în cazul aerului și gazelor biatomice.

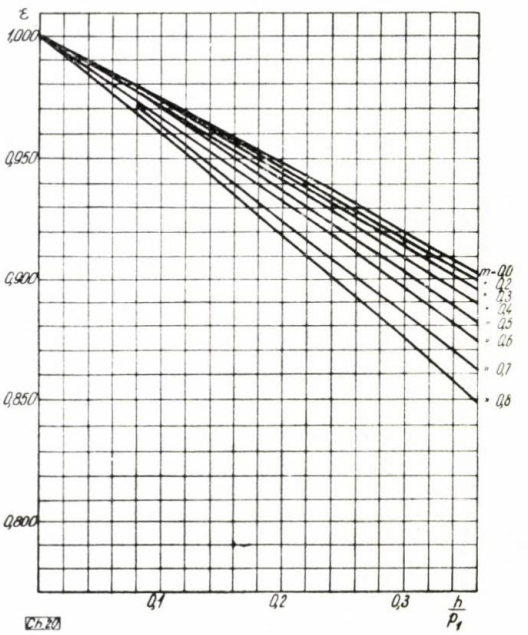


Fig. 12. Coeficientul ε pentru diafragme în cazul gazelor monoatomice.

Controlul calculului și calibrarea diafragmei duble

Dacă debitul se reduce la condițiile de lucru, atunci formula (4) devine:

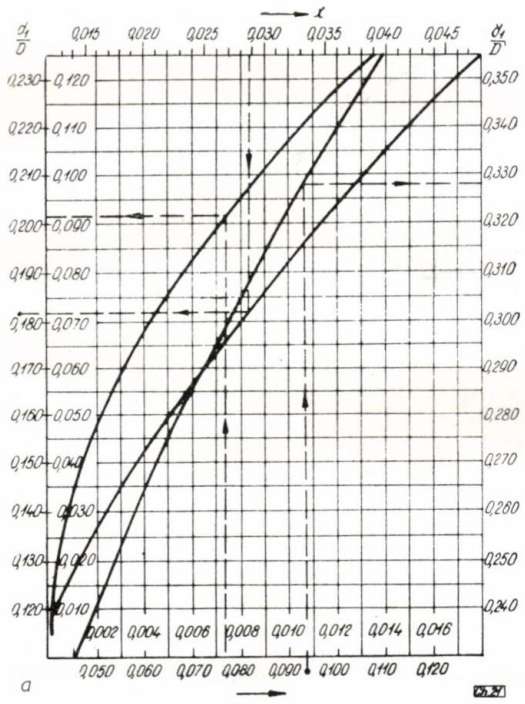
$$Q_1 = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d_t^2 \sqrt{\frac{p_0 T_1}{p_1 T_0}} \cdot \sqrt{\frac{h}{\gamma_0}},\ (\mathrm{m^3/h}) \quad (16)$$

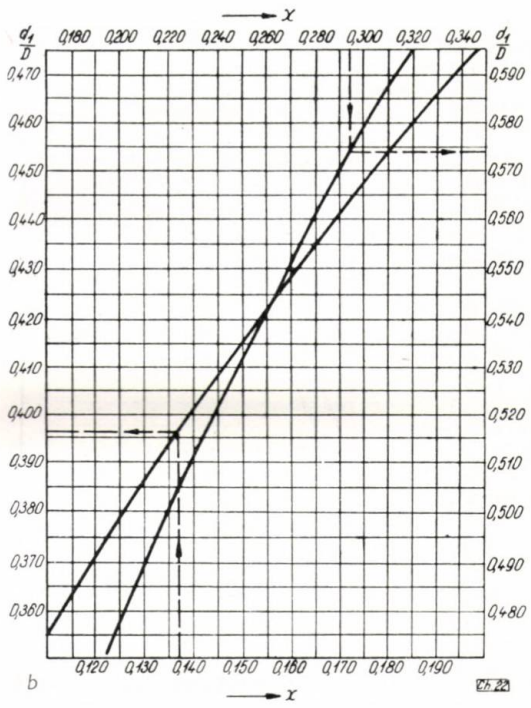
în care:

Q_1 este debitul raportat la presiunea și temperatura din diafragmă, m^3/h;

p_0 — presiunea barometrică, mm col. apă sau mercur;

p_1 — presiunea înaintea diafragmei, mm col. apă sau mercur;





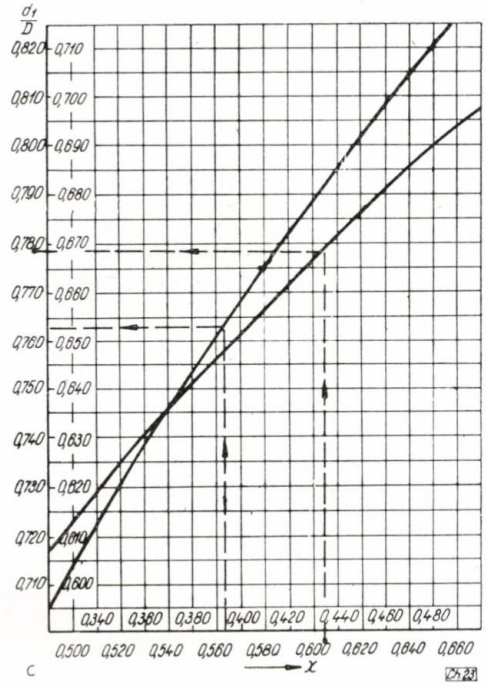


Fig. 13. Diagrama de calcul a diafragmei duble (diafragma principală).

h — căderea de presiune în diafragmă, egală cu denivelarea coloanei de lichid din manometrul diferențial (fig. 15), mm col. apă sau mercur;

T_1 — temperatura înaintea diafragmei, °K;

T_0 — temperatura camerei, °K;

γ_0 — greutatea specifică a fluidului în condiții normale (la p_0 și T_0), kgf/m³.

Se numește coeficient al diafragmei și se notează cu C următoarea expresie:

$$C = 1{,}2522\ \alpha\varepsilon d_t^2 \sqrt{\frac{p_0}{T_0\gamma_0}}\ . \qquad (17)$$

În acest caz, formula (16) devine:

$$Q_1 = C\sqrt{\frac{hT_1}{p_1}}\ . \qquad (18)$$

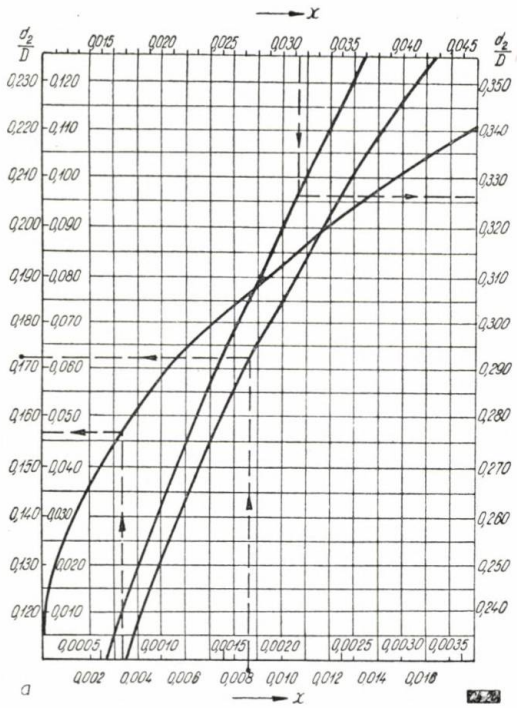
Pentru întregul domeniu al numerelor Reynolds în care $\alpha = \text{const.}$ și în aceleași condiții normale, coeficientul diafragmei rămîne constant, și pentru măsurarea debitului la un moment dat este necesar să se cunoască C, h, T_1 și p_1. Întrucît mărimile h, T_1 și p_1 pot fi măsurate în orice moment, rămîne să fie determinată valoarea coeficientului diafragmei.

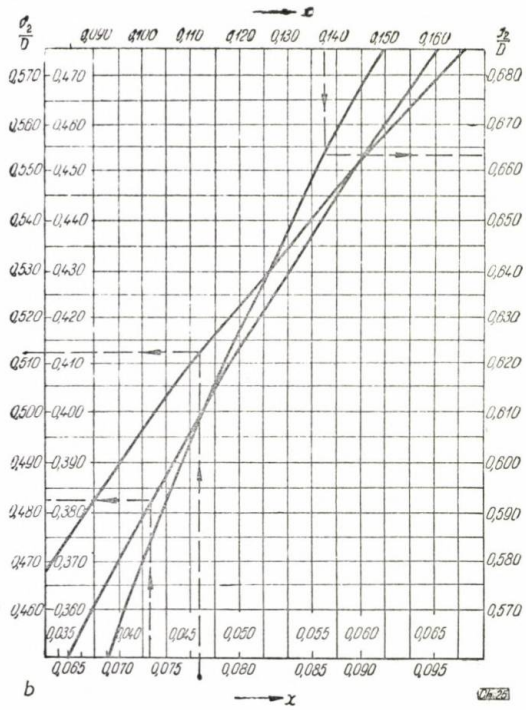
Coeficientul C poate fi determinat cu formula (17) sau pe cale experimentală. Avînd în vedere imposibilitatea unei realizări perfecte a diafragmei duble, din cauza impreciziei prelucrării mecanice și a montajului celor două diafragme, valoarea coeficientului C, determinată prin calcul, va fi diferită de cea determinată experimental și se recomandă ca în măsurarea practică a debitului să fie folosită valoarea coeficientului C determinată experimental, mai ales atunci cînd este necesară realizarea unor măsurători de precizie.

În figura 15 este indicată schema de montaj a diafragmei duble pentru determinarea experimentală a coeficientului C, adică pentru calibrarea diafragmei.

Dacă se notează Q_2 — debitul de fluid, în m³/h, raportat la presiunea și temperatura din înregistratorul de debit, atunci:

$$C = Q_2\frac{p_2}{p_1}\cdot\sqrt{\frac{p_1}{hT_1}}\ , \qquad (19)$$





în care mărimile: Q_2 în m³/h, $p_1 = p_0 + h_1$, $p_2 = p_0 + h_2$ și h în mm col. apă sau mercur și T_1 în °K sînt măsurate experimental.

Dacă nu este necesară o precizie deosebită a măsurătorilor, pentru măsurarea debitului ne putem limita la valoarea calculată a coeficientului C. În acest caz controlul calculului diafragmei duble se face, la fel ca pentru diafragmele simple, prin introducerea valorilor găsite pentru diametrul diafragmei principale d_1, coeficientul de destindere ε și coeficientul de debit α în ecuațiile de bază ale debitului (4) sau (5). Abaterea debitului astfel calculat, față de valoarea impusă a debitului, nu trebuie să depășească $\pm 0{,}2\%$.

Exemplu numeric

Să se calculeze diafragma dublă pentru măsurarea debitului de aer dintr-o instalație de laborator. Datele inițiale sînt următoarele:

— debitul maxim de aer, $Q_{max.} = 10$ m³/h;
— diametrul interior al conductei, $D = 13{,}5$ mm;
— suprapresiunea aerului, $h_1 = 3\,000$ mm col. apă;
— presiunea barometrică, $p_1 = 760$ mm col. Hg;
— temperatura aerului, $t_1 = +20$°C;
— greutatea specifică a aerului în condiții normale, $\gamma_1 = 1{,}293$ kgf/m³;
— căderea de presiune maximă (presupusă) în diafragmă, $h = 800$ mm col. apă.

Debitul maxim în condiții de lucru (la presiunea p_1 și temperatura t_1):

$$Q_1 = Q_{max} \cdot \frac{p_0}{p_1 + h_1} \cdot \frac{T_0 + t_1}{T_0} =$$

$$= 10 \cdot \frac{760}{760 + \frac{3\,000}{13{,}6}} \cdot \frac{273 + 20}{273} = 8{,}3 \text{ m}^3/\text{h}.$$

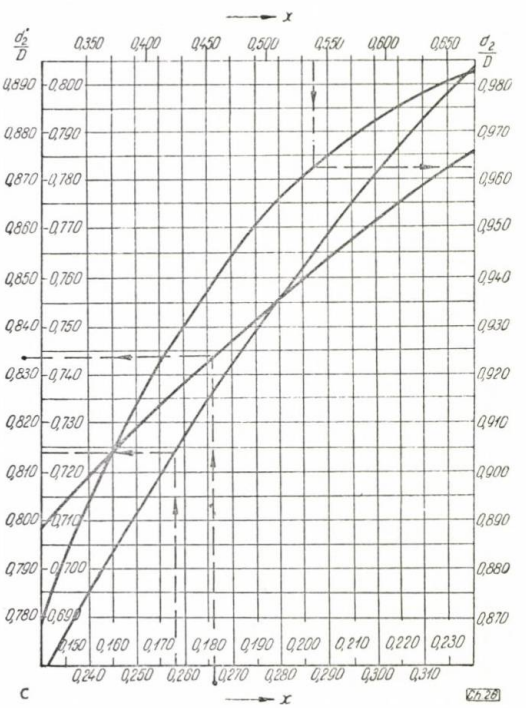


Fig. 14. Diagrama de calcul a diafragmei duble (diafragma frontală).

Greutatea specifică a aerului în condiții de lucru:

$$\gamma_1 = \gamma_0 \cdot \frac{p_1 + h_1}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_0 + t_1} =$$

$$= 1{,}293 \frac{760 + \frac{3\,000}{13{,}6}}{760} \cdot \frac{273}{273 + 20} = 1{,}54 \text{ kgf/m}^3.$$

Admițînd $\varepsilon = 1$, se determină mărimea x_1 (formula 9a)

$$x_1 = \frac{8{,}3\ \sqrt{1{,}54}}{1{,}35^2\ \sqrt{800}} = 0{,}200.$$

Din diagrama din figura 8 (pentru diafragmă dublă) rezultă:

$$m' = 0{,}23 \text{ (pentru } \varepsilon = 1).$$

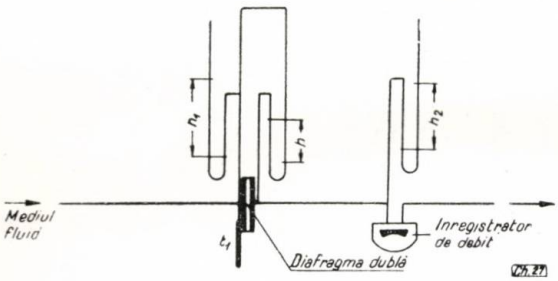


Fig. 15. Calibrarea diafragmei duble.

Se calculează H (formula 11):

$$H = 0{,}5\ \frac{800}{760 \cdot 13{,}6} = 0{,}0387$$

și din diagrama din figura 11 rezultă:

$$\varepsilon = 0{,}988,$$

pentru care:

$$x = \frac{x_1}{\varepsilon} = \frac{0{,}200}{0{,}988} = 0{,}2025.$$

Din tabela 3 se obține:

$$\frac{d_1}{D} = 0{,}48 \text{ (sau din fig. 13, } b);$$

$$\frac{d_2}{D} = 0{,}7658 \text{ (sau din fig. 14, } c);$$

$$\alpha = 0{,}7018.$$

Principalele dimensiuni ale diafragmei vor fi:

$D = D_t = 13{,}5$ mm (temperatura aerului este foarte mică);

$d_1 = 0{,}48 \cdot 13{,}5 \pm 0{,}1\% = 6{,}48 \pm 0{,}006$ mm;

$d_2 = 0{,}7658 \cdot 13{,}5 \pm 0{,}2\% = 10{,}338 \pm 0{,}02$ mm;

$a = 0{,}5 \cdot 13{,}5 \pm 2\% = 6{,}75 \pm 0{,}135$ mm.

Coeficientul diafragmei, calculat cu formula (17), are valoarea:

$$C = 1{,}2522 \cdot 0{,}7018 \cdot 0{,}988 \cdot 0{,}648^2\ \sqrt{\frac{10\,333}{273 \cdot 1{,}293}} = 1{,}98.$$

În tabela 4 sînt cuprinse rezultatele determinării coeficientului C pe cale experimentală.

Tabela 4

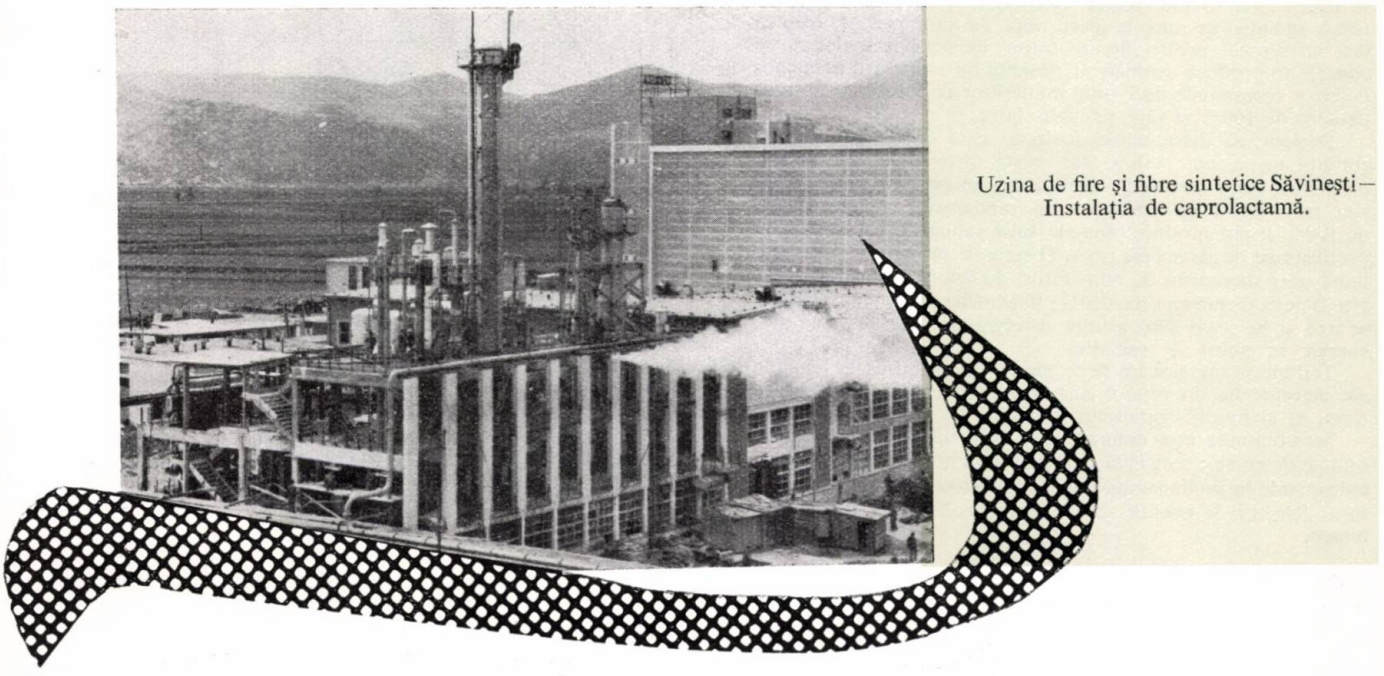
DETERMINAREA COEFICIENTULUI C PE CALE EXPERIMENTALĂ

Numărul experienței	Q_2, m/h	T_1, °K	p_1	p_2	h	C experimental
			mm col. apă			
1	4,2	295,5	10 250	10 080	132	2,11
2	4,8	295,5	10 303	10 082	172	2,11
3	5,4	295,5	10 358	10 084	212	2,14
4	5,88	295,5	10 407	10 086	252	2,13
5	6,48	296	10 463	10 088	29	2,16
6	6,84	296,5	10 512	10 090	332	2,15
7	7,20	297	10 563	10 092	371	2,13
8	7,5	297	10 613	10 094	410	2,11
9	8,10	297,5	10 690	10 096	470	2,12
10	8,22	297,5	10 711	10 096	487	2,11
11	8,58	298	10 747	10 098	509	2,15
12	2,22	298	10 130	10 076	35	2,15
13	8,22	294,5	10 920	10 280	508	2,08
14	8,34	295	10 920	10 280	508	2,12
15	8,88	296	11 020	10 282	567	2,12

Valoarea medie aritmetică a coeficientului C, determinat experimental, este $C = 2{,}126$, diferită de cea calculată cu formula (17). Se remarcă de asemenea că, în intervalul de debite $Q_2 = 2{,}22 \div 8{,}88$ m³/h, coeficientul diafragmei este practic constant.

Bibliografie

1. Makarov, A. N. și Șarman, M. I. Rasciot droselnîh ustroistv. Metalurghizdat, Moskva, 1953.
2. Pavlovski, S. N. Izmerenie rashoda i kolicestva jidkostei, gazov i para. Maşghiz, Moskva, 1951.
3. Nikitin, V. A. Kontrolno – izmeritelniie priborî v neftepererabotke. Gostoptehizdat, Moskva, 1948.
4. Popov, S. Izmerenie vozdușnîh potokov. Gostehizdat, Moskva, 1947.



Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești — Instalația de caprolactamă.

LABORATOR

Spectroscopie chimică aplicată

IV. Detectoare folosite în spectroscopia de emisie

M. Sterghiu — Frimescu
și D. Săndulescu

Detectoarele de radiație constituie o parte importantă a instalației de spectroscopie; detectorul determină sensibilitatea, reproductibilitatea, rapiditatea și, deci, eficiența analizei spectrale. După cum s-a arătat în partea *I* din această serie de articole, radiațiile electromagnetice sînt detectate, calitativ și cantitativ, prin efectele de interacțiune cu anumite dispozitive denumite detectoare, care transformă energia radiației în alte forme de energie, de obicei în energie electrică, chimică sau mecanică. În tehnica constructivă actuală, datorită progreselor deosebite ale electronicii, detectoarele electrice sînt utilizate din ce în ce mai mult în spectroscopie; avantajul deosebit al acestor detectoare, comun de altfel tuturor instrumentelor electrice, constă în posibilitățile variate ale unei măsurători exacte a mărimilor electrice.

Radiațiile au o natură discontinuă, cuantică (vezi partea *V*): fiecare cuantă de energie radiantă, denumită foton, are energia:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1)$$

în care:

c este viteza luminii;

λ — lungimea de undă a radiației;

h — constanta lui Planck ($h = 6{,}624 \times 10^{-34}$ joule $\times$ s).

În interacțiunea fotonului cu detectorul, întreaga energie ε se transformă în alte forme de energie, și astfel natura cuantică a radiației ne duce la ideea unui detector perfect, care să dea un semnal pentru fiecare foton incident recepționat și care să nu producă semnale în absența fotonilor. Un asemenea detector corespunde deci unui numărător de fotoni cu un randament de 100% și fără semnale false.

Desigur că detectoarele perfecte, care îndeplinesc aceste condiții, nu se pot realiza, dar există dispozitive care permit obținerea unor rezultate apropiate; în general detectoarele sînt numărători de fotoni cu un randament inferior valorii de 100% și pot produce semnale false sau parazite, care nu se pot distinge de semnalele reale. O serie de detectoare nu corespund unui mecanism de numărători de fotoni, și semnalul lor este funcție de energia incidentă; bineînțeles acest semnal poate apărea și în cazul cînd asupra detectorului acționează și altă energie în afară de radiație.

Trebuie să menționăm de la început caracteristicile generale ale detectorului, în primul rînd sensibilitatea, S, constanta de timp, τ, și fondul (zgomotul de fond).

Sensibilitatea este definită prin raportul semnal detector: unitate de energie incidentă. În cazul unui numărător fotonic, S corespunde la randamentul cuantic al detectorului, iar în cazul unui detector de energie S are forma volt: watt sau amper: lumen.

O a doua proprietate generală a unui detector este constanta de timp τ care corespunde la timpul necesar unei creșteri a semnalului la valoarea $\left(1 - \frac{1}{e}\right) = 0{,}632$ din valoarea finală la o iluminare bruscă; se poate defini τ și prin timpul necesar unei scăderi a semnalului la valoarea $\frac{1}{e}$ din valoarea de vîrf, la o întrerupere bruscă a iluminării.

Figura 1 ilustrează cele două moduri posibile de definire a constantei de timp.

A treia caracteristică generală a detectoarelor este fondul care corespunde semnalelor false; în general, fondul este datorit unor fluctuații dezordonate inerente sistemului de detecție și independente de condițiile de focalizare a radiației pe detector sau unor fluctuații sistematice care au la origine surse străine de radiații, în afară de cea studiată.

O clasificare generală a detectoarelor se poate face prin efectul produs de interacțiunea cu radiația incidentă; astfel,

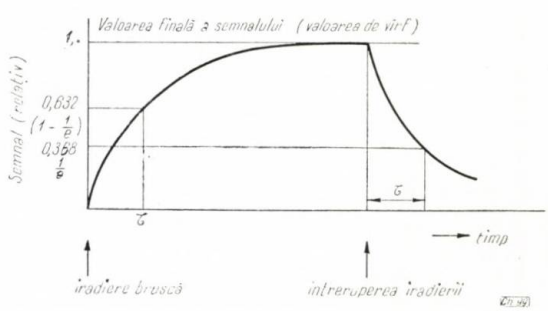


Fig. 1. Constanta de timp a detectorului.

detectoarele cunoscute se pot grupa în trei categorii: *a)* cu efect de încălzire; *b)* cu modificarea stării chimice; *c)* cu modificarea stării fizice, în afară de încălzire.

În continuare se prezintă cîteva tipuri de detectoare utilizate în spectroscopia de emisie, din grupele *b)* și *c)* corespunzătoare domeniului spectral vizibil și ultraviolet.

Detectoarele cu încălzire, de exemplu, de tipul detectoarelor termice Golay sau termopilele se utilizează în domeniul infraroșu și al microundelor și nu vor fi prezentate în cadrul acestor articole.

PLACA FOTOGRAFICĂ

Metoda fotografică de înregistrare a spectrelor corespunde detectoarelor din categoria *b)* cu modificarea stării chimice. Placa fotografică este un dispozitiv integral de detecţie, şi deci nu are constantă de timp.

Metoda fotografică este folosită actualmente în cele mai multe dintre aparatele spectrale, şi deci natura procesului fotografic este de o deosebită importanţă în spectroscopie. După cum se va arăta mai departe, tipurile noi de aparate spectrale permit o citire directă sau o înregistrare automată a spectrelor folosind detectoare din categoria *c*).

Folosirea emulsiei fotografice în spectroscopia experimentală a adus avantaje deosebite atît în domeniul analizei chimice cît şi în cercetarea structurii atomilor şi moleculelor.

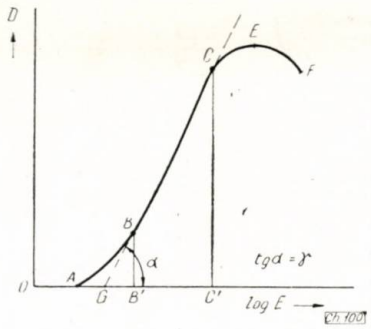


Fig. 2. Curba caracteristică (de înnegrire) a emulsiei fotografice (curba γ sau curba H & D).

Emulsia fotografică dă posibilitatea înregistrării simultane a radiaţiilor cu lungimi de undă cuprinse într-un interval relativ larg, are o putere de rezolvare suficientă pentru precizia măsurării lungimilor de undă şi permite, după cum s-a menţionat, înregistrarea în timp (detector integral) a radiaţiei incidente.

În cele ce urmează se vor prezenta principalele caracteristici ale emulsiilor fotografice, erorile ce apar la folosirea lor, precum şi criteriile de alegere a celor mai potrivite emulsii pentru diferite scopuri spectroscopice.

Apariţia imaginii fotografice în emulsia fotografică este legată de interacţiunea fotonilor cu halogenura de argint (bromura de argint) care se găseşte în suspensie într-un strat de gelatină. Ca rezultat al acestei acţiuni fotochimice apar centri developabili (care prin developare se înnegresc datorită apariţiei stratului de argint metalic). Această înnegrire este funcţie de lungimea de undă a radiaţiei incidente, de intensitatea ei, de timpul de expunere, precum şi de condiţiile de developare. În principiu, fiecare foton din domeniul vizibil şi ultraviolet al spectrului produce un atom liber de argint, dar în general sînt necesari 10—100 centri sensibili pentru a face granula de bromură developabilă, şi deci randamentul cuantic este 0,1—0,01, pentru acest domeniu spectral. Randamentul cuantic creşte o dată cu scăderea lungimii de undă şi sub 1Å un foton poate produce mai multe granule developabile de bromură de argint, dar randamentul în energie scade o dată cu scăderea lungimii de undă.

Placa fotografică este deci un detector intermediar între un numărător de fotoni şi un detector de energie.

Astfel, operaţiile prin care trece emulsia fotografică pînă la obţinerea unei imagini negre stabile sînt următoarele:

a) formarea imaginii lente în emulsia de bromură de argint — gelatină la înregistrarea radiaţiei;

b) developarea imaginii vizibile sub formă de argint metalic;

c) îndepărtarea bromurii de argint neimpresionate (fixare).

Înnegrirea imaginii developate şi fixate este funcţie de natura şi energia radiaţiei incidente, dar şi de concentraţia argintului în emulsie şi de dimensiunea şi forma granulelor de bromură sensibilă.

Mărimile care intervin în studiul procesului fotografic sînt:

I_λ — intensitatea radiaţiei incidente cu lungimea de undă λ;

t — timpul de expunere;

E_λ — expunerea definită prin produsul $(I_\lambda \cdot t)$.

În cazul cînd intensitatea radiaţiei variază în timp, expunerea sau cantitatea de iradiere se calculează prin ecuaţia:

$$E_\lambda = \int_0^t I_\lambda \, dt.$$

Măsurătorile densitometrice ale plăcii implică definirea următoarelor mărimi fotometrice:

I_0 şi I_t — intensităţile radiaţiei de măsură, respectiv în radiaţia incidentă şi în radiaţia transmisă;

T — transmitanţa definită prin raportul $\frac{I_t}{I_0}$;

D — absorbanţa, densitatea optică (densitate) sau înnegrirea este definită prin ecuaţia:

$$D = -\log T = \log \frac{I_0}{I_t}. \qquad (2)$$

(Alte notaţii obişnuite $D=A=S$.) Aceste măsurători fotometrice sînt realizate cu ajutorul unor aparate denumite densitometre sau microfotometre, care măsoară intensitatea unei radiaţii care trece prin regiunile neimpresionate şi prin imaginea de pe placa spectrală. Descrierea acestor aparate va fi prezentată ulterior în cadrul analizei spectrale cantitative.

În primă aproximaţie, pentru o radiaţie cu distribuţia spectrală dată, densitatea D este determinată de intensitatea radiaţiei incidente la formarea imaginii latente I şi de timpul de expunere t, deci de mărimea E (legea reciprocităţii). De fapt D depinde de produsul It^p în care p (indicele lui Schwarzschild) este practic o constantă apropiată de unitate ($p=0{,}8$) pentru intensităţi mici de iradiere; ea variază la intensităţi ridicate între 0,4 şi 2, în funcţie de natura emulsiei. Deoarece p are diferite valori, mai mari sau mai mici decît unitatea, legea fotochimică a reciprocităţii (Bunsen — Roscoe) nu este respectată în procesul fotografic.

Imaginea latentă este formată în două procese elementare succesive, primul—electronic, şi următorul—ionic; legea reciprocităţii este bineînţeles valabilă numai pentru unul dintre procesele elementare. Procesul electronic este foarte rapid, insensibil la temperatură şi are un randament cuantic egal cu unitatea; el corespunde eliberării electronului din orbitele stabile din ionul de brom. Electronii se deplasează din reţeaua ionilor de brom în reţeaua ionilor de argint şi sînt blocaţi în centrii sensibili, probabil situaţi pe suprafaţa cristalului. În al doilea proces, lent şi sensibil la variaţii de temperatură, ionii de argint se deplasează din nodurile reţelei în centrii sensibili încărcaţi negativ, sînt descărcaţi şi apare argintul metalic, care corespunde centrului de acţiune a agentului de developare. Acest proces ionic nu este legat de energia totală incidentă recepţionată de emulsia fotografică, şi astfel se explică abaterile aparente de la legea reciprocităţii.

În figura 2 este reprezentată curba $D=\mathrm{f}(\log E_\lambda)$ denumită curba caracteristică a emulsiei (Hunter şi Driffield care are forma de S.

Expunerile (cantităţile de iluminare) mici nu dau practic nici o înnegrire; porţiunea de curbă AB în care D creşte rapid cu $\log E$ corespunde subexpunerii.

Regiunea BC, de expunere normală, reprezintă o creştere a densităţii, proporţională cu $\log E$. Acest domeniu rectiliniu al curbei constituie porţiunea cea mai potrivită pentru înregistrarea spectrelor. Segmentul CE corespunde supraexpunerii, iar porţiunea EF, regiunii de solarizare. Latitudinea emulsiei $B'C'$ este determinată de proiecţia domeniului liniar al curbei pe axa $\log E$, iar segmentul OG reprezintă logaritmul inerţiei emulsiei, cu alte cuvinte intensitatea la care se obţine o densitate egală cu zero, pentru un timp de expunere constant, sau timpul de expunere care produce o densitate nulă la intensitatea constantă.

Cea mai importantă mărime pentru caracterizarea emulsiei fotografice corespunde derivatei:

$$\gamma = \frac{\partial D}{\partial \ln E} \qquad (3)$$

sau:

$$\gamma = \frac{\partial D}{\partial \log_{10} E} \quad \text{(valoarea maximă)},$$

denumită «contrastul emulsiei». Pentru această mărime se foloseşte în mod obişnuit şi denumirea de «factor de contrast»

sau « pantă », deoarece ea reprezintă, după cum se vede din relaţia menţionată, tangenta unghiului $\widehat{CGC'}$.

Valoarea contrastului, pentru o emulsie dată, este influenţată de timpul şi de temperatura de developare; expuneri scurte şi developări lungi duc la valori mari pentru γ, iar valorile mici corespund la expuneri lungi şi developări scurte.

În figura 3 sînt prezentate curbele de înnegrire pentru diferite durate de developare.

Valoarea factorului de contrast este influenţată în mare măsură şi de domeniul spectral al radiaţiei incidente. În figura 4 sînt prezentate curbele contrastului γ în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei incidente pentru emulsiile spectrale tip I, II şi III, produse în U.R.S.S.

Trebuie să se remarce că folosirea emulsiei fotografice corespunde domeniului spectral, în care contrastul are o valoare practic constantă.

Pentru calibrarea emulsiei, deci stabilirea regiunii de liniaritate în curba de înnegrire, trebuie să se respecte anumite condiţii-standard de developare, ca: timp, tip de revelator, temperatură etc.

Ridicarea curbei caracteristice poate fi realizată prin două metode: *a)* se menţine t constant şi se variază I, de la o expunere la alta într-un raport cunoscut, obţinîndu-se astfel calibrarea « normală » sau de « intensitate »; *b)* se menţine I constant şi se modifică t după o lege cunoscută, obţinîndu-se astfel

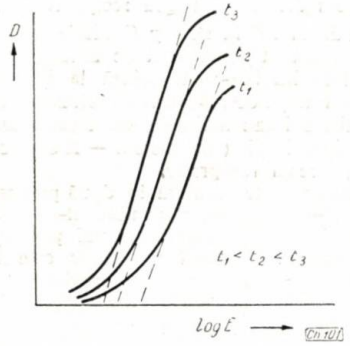


Fig. 3. Curbe de înnegrire caracteristice la diferite durate de developare.

curba de calibrare de « timp ». Calibrarea de timp se poate face cu ajutorul unui sector logaritmic (un disc de formă anumită) în trepte sau continuu (fig. 5). Sectorul logaritmic este decupat, după cum indică figura, în sectoare cu deschideri unghiulare (la centru), care variază în progresie geometrică

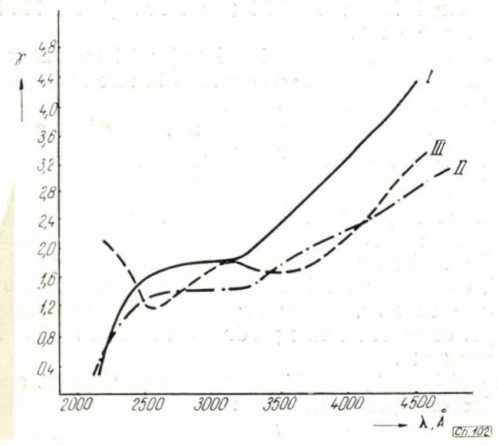


Fig. 4. Variaţia factorului de contrast cu lungimea de undă.

şi cu o rază, care variază în progresie aritmetică (vezi « Analiza spectrală cantitativă »). În cazul spectrografelor stigmatice, sectorul este montat în faţa fantei spectrografului, iluminată uniform de o sursă de arc cu electrozi de fier, şi este rotit cu o anumită viteză, peste 300 rot/min, cu ajutorul unui motoraş electric.

Densitatea diferitelor trepte, măsurate în lungul unei linii din domeniul spectral studiat, se trece în diagrama D-log E în funcţie deci de logaritmul raportului corespunzător de deschidere a fantei în faţa fasciculului incident.

Calibrarea normală sau de intensitate se poate face prin folosirea unor filtre optice neutre (atenuatoare) cu valori de transmitanţe cunoscute. Aceste filtre sînt formate din plăci de sticlă sau cuarţ pe care sînt depuse straturi metalice de grosimi diferite, deci de transmitanţe diferite. După modul de variaţie a transmitanţei se pot distinge atenuatorii continui sau în trepte.

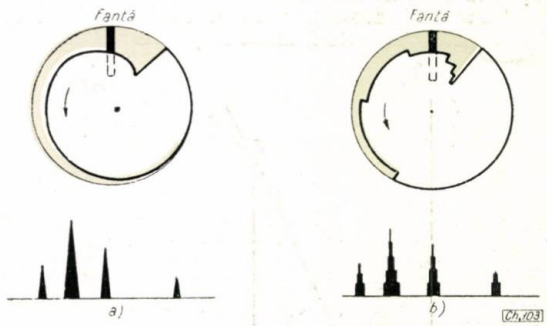


Fig. 5. Sectorul logaritmic continuu (*a*) şi în trepte (*b*) şi formarea spectrului de linii de diferite densităţi de înnegrire.

În mod analog sectorului logaritmic, pentru calibrarea emulsiei atenuatorul este situat în faţa fantei spectrografului iluminată uniform, iar densităţile măsurate de-a lungul unei linii pentru toate treptele de atenuare se trasează în funcţie de log E.

Un procedeu utilizat deseori în prezent pentru stabilirea curbei caracteristice constă în folosirea unor grupe de linii din spectrul fierului cu intensităţi relative cunoscute, pentru o anumită sursă de excitare. Tabela 1 conţine liniile fierului folosite la calibrarea emulsiei şi intensităţile lor relative în arc.

Tabela 1

LINIILE SPECTRULUI DE FIER ŞI INTENSITĂŢILE RELATIVE ÎN ARC

λ (Å)	log I
3 153,2	1,10
3 157,8	1,17
3 150,0	1,30
3 160,6	1,36
3 205,3	1,60
3 200,4	1,68
3 225,0	2,05
3 225,7	2,16

Această metodă prezintă dezavantajul de a nu permite alegerea liniilor în domeniul spectral dorit.

După cum s-a arătat, legea reciprocităţii impune ca efectul interacţiunii radiaţie-bromură de argint să depindă direct de cantitatea de energie incidentă, cu alte cuvinte densitatea unei linii spectrale să fie determinată numai de factorii I şi t, care trebuie să intervină la puteri egale în relaţia matematică de corelare.

De fapt, pentru o expunere dată $I \times t$ nu se obţine o valoare unică pentru densitatea de înnegrire a imaginii.

Această abatere de la legea reciprocităţii arată că intensităţile mici şi timpii de expunere mari nu produc efecte identice cu cele ale intensităţilor mari şi timpilor de expunere mici, cu toate că expunerea $E = I \times t$ are o valoare identică în ambele cazuri. În figura 6 este reprezentat un exemplu de abatere de la legea reciprocităţii la densitate constantă.

Pentru timpi de expunere folosiţi curent în înregistrarea spectrelor, de la 1 la 100 s, erorile produse de această abatere sînt relativ mici. Pentru o emulsie care nu prezintă abatere,

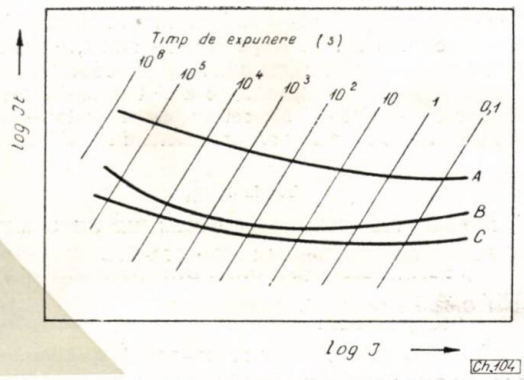


Fig. 6. Curbe reprezentative ale abaterilor de la legea reciprocității pentru unele emulsii Kodak.

curba corespunzătoare este o linie dreaptă paralelă cu axa log *I*.

Figura 6 arată că există o valoare 1 pentru care densitatea este maximă, deci placa are o sensibilitate maximă pentru o anumită intensitate a radiației incidente; nu putem deduce dacă două regiuni cu o densitate de înnegrire egală au fost expuse la aceeași energie totală.

Experimental, s-a arătat că intensitatea de expunere corespunzătoare maximului este aproximativ egală cu aceea care produce densitatea medie în 0,1—10 s.

Abaterile de la legea reciprocității sînt remarcabil influențate de temperatură: la temperaturi joase (—200°C) legea este respectată, iar la temperaturi obișnuite curbele log *It* — log *I* prezintă minime, relativ aplatisate, în care abaterile sînt deci relativ mici.

O altă sursă de erori în măsurătorile fotografice este constituită de « efectul de intermitență », legat de caracterul complex al transformării emulsiei sub acțiunea radiației. Dacă o emulsie fotografică înregistrează două expuneri de intensitate egale și durata totală egală, dintre care una este neîntreruptă, iar a doua este întreruptă, se constată că densitățile corespunzătoare nu sînt egale:

$$D(I \times t) \neq D(\Sigma I \times \Delta t).$$

Efectul de intermitență poate fi neglijat dacă întreruperile sînt de ordinul a $\frac{1}{100}$ s pentru o expunere totală de o secundă. Din acest motiv, utilizarea sectoarelor logaritmice pentru ridicarea curbei caracteristice este criticabilă și trebuie să se remarce necesitatea menținerii unei viteze ridicate de rotație.

În scopul folosirii diferitelor emulsii fotografice trebuie cunoscute principalele lor caracteristici.

Sensibilitatea emulsiei fotografice sau sensibilizarea la diferite lungimi de undă este o proprietate ce depinde de natura compoziției stratului fotosensibil și de substanțele adăugate pentru sensibilizare.

Emulsiile fotografice obișnuite prezintă un maximum de sensibilitate pentru domeniul 4 500 Å, de unde sensibilitatea începe să scadă; începînd de la 5 200 Å radiațiile nu sînt suficient absorbite de halogenura de argint, și dispariția acestei absorbții antrenează dispariția acțiunii fotochimice. Sensibilizarea pentru lungimile de undă mari este realizată prin includerea în emulsie a unor coloranți cianinici, care au proprietatea de a absorbi aceste radiații, ridicînd astfel sensibilitatea pînă la aproximativ 11 000 Å.

Pentru emulsiile sensibile în roșu, o hipersensibilizare se realizează prin spălarea într-o soluție de 1% amoniac, iar folosirea lor după acest tratament se poate face numai după cîteva zile.

Spre lungimi de undă mici, sensibilitatea emulsiilor descrește pînă la 2 100 Å, astfel încît emulsiile obișnuite devin practic inutilizabile sub 2 400 Å.

Această diminuare a sensibilității se datorește absorbției radiației de către gelatină, ceea ce face imposibilă pătrunderea lungimilor de undă scurte în interiorul gelatinei, pentru a impresiona halogenura de argint. Pentru sensibilizarea plăcilor în domeniul de lungimi de undă scurte, sînt indicate procedeele care se bazează pe fluorescența unor substanțe (de exemplu, uleiul mineral, soluția de salicilat de sodiu în alcool etc.).

Domeniul spectral al ultravioletului îndepărtat poate fi înregistrat pe emulsii Schuman, care sînt foarte sărace în gelatină și foarte concentrate în halogenura de argint. Aceste emulsii, în care absorbția gelatinei este foarte redusă, sînt practic inutilizabile la radiații cu $\lambda > 3\,000$ Å.

În determinările spectrografice pentru înregistrarea domeniului vizibil și ultraviolet începînd de la 2 300 Å pot fi folosite emulsiile spectrale tip III sau tip I și tip II, produse în U.R.S.S., emulsii Agfa Blau sau Agfa ultraviolet, produse în R.D.G., precum și emulsiile Eastman-Kodak și Ilford.

Pentru înregistrările în diferite domenii spectrale se pot alege emulsiile necesare care sînt redate în figura 7, în care sînt prezentate domeniile de sensibilitate a plăcilor Eastman-Kodak, de la 2 500—12 000 Å. Regiunea haşurată corespunde sensibilității totale, iar cea înnegrită indică regiunea spectrală pentru care emulsia a fost sensibilizată. Literele de la marginea tabloului indică, de asemenea, domeniul spectral pentru care sînt sensibilizate emulsiile.

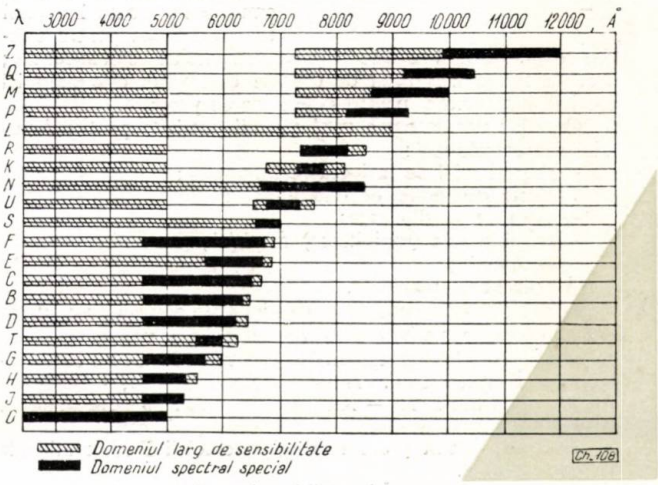


Fig. 7. Domeniul de utilizare a emulsiilor Eastman-Kodak.

Pentru înregistrarea în domeniul vizibil al spectrului, în afara emulsiilor indicate în figura 7, pot fi folosite emulsiile cu specificațiile și domeniile de sensibilitate maximă, care sînt înscrise în tabela 2.

Tabela 2

EMULSII FOTOGRAFICE ÎN DOMENIUL VIZIBIL

Tipul emulsiei	Domeniul de sensibilitate maximă, Å
Nesensibilizate	5 000
Ortocromatice	5 500—6 000
Izoortocromatice	5 500—6 000
Pancromatice	6 500—7 300
Izopancromatice	6 500—7 300
Infracromatice	peste 7 300

O altă caracteristică importantă a emulsiei este **granulația** care depinde de forma și dimensiunile cristalelor de halogenură de argint sensibilă și care variază de la un tip de emulsie la altul.

Puterea de rezolvare sau separare, deci posibilitatea emulsiei de a separa suficient de bine două radiații cu lungimi de undă foarte apropiate, depinde de granulația emulsiei.

Sensibilitatea emulsiei (sau rapiditatea) este o caracteristică a modului de preparare a emulsiei, dar depinde și de condițiile de developare, de natura revelatorului, precum și de timpul și de temperatura de developare. Din figura 8 se poate observa variația densității de înnegrire cu factorul de contrast la diferite tipuri de emulsii cu mare sensibilitate și cu contrast ridicat.

Sensibilitatea sau rapiditatea emulsiei se reprezintă prin grade de sensibilitate convenționale (Gost, DIN, ASA, Scheiner,

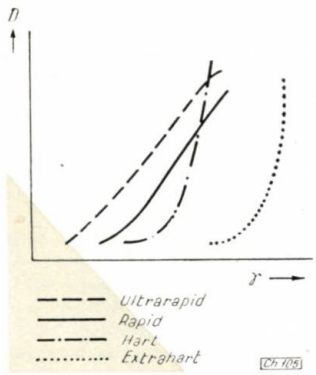


Fig. 8. Variația densității cu factorul de contrast la diferite emulsii:
----- ultrarapid; ——— rapid;
—.—. hart; ..... extrahart.

H & D, Weston). Tabelele de echivalență se pot găsi în manualele obișnuite de fotografie.

În reprezentarea sensibilității se poate folosi inerția emulsiei, definind «rapiditatea» prin $\frac{1}{i}$, $\frac{10}{i}$ și $\frac{34}{i}$ sau în general definind «rapiditatea» ca inversul unei expuneri anumite, aleasă convențional.

Alegerea emulsiilor fotografice pentru anumite determinări spectrografice presupune îndeplinirea unor condiții esențiale.

Evident că o singură emulsie nu poate îndeplini toate condițiile pentru diferite scopuri experimentale și pentru diferite domenii spectrale; deci va trebui ales tipul de emulsie care va da cele mai mici erori la înregistrare, pentru determinarea propusă.

Criteriile de alegere a unei emulsii potrivite pentru determinări spectrale sînt:

- abateri mici de la legea reciprocității;
- efecte neglijabile de intermitențe;
- clasa de sensibilizare;
- sensibilitatea (rapiditatea) emulsiei;
- contrastul;
- puterea de rezolvare.

Pentru analizele cantitative sînt indicate emulsii cu contrast mare, deoarece variații mici de intensitate vor corespunde la variații mari în densitatea liniei spectrale, în raport cu emulsiile cu contrast slab. Tipurile «Agfa Ultra», «Superpan Press», «Eastman Tri — X Panchromatic film» corespund la emulsii cu granulație fină și cu sensibilități ridicate.

În tabela 3 sînt prezentate cîteva emulsii Kodak utilizate în spectrografie.

Pentru obținerea unei sensibilități maxime se alege emulsia cu domeniul spectral cel mai îngust, de exemplu, pentru $\lambda = 7\,600$ Å emulsia III K este mai sensibilă decît III N.

Tabela 3

EMULSII KODAK UTILIZATE ÎN ANALIZELE SPECTROCHIMICE

Tipul	Sensibilitatea	Contrastul
103	mare	potrivit
I	mare	potrivit
II	mare	mare
III	medie	ridicat
IV	scăzută	foarte ridicat
V	foarte scăzută	foarte ridicat
144	mare în I.R.	foarte ridicat

Tabela 4 conține emulsiile Ilford recomandate pentru determinări spectrochimice, cu domeniul cel mai potrivit de utilizare.

Procesul de developare. S-a arătat anterior că factorul de contrast al unei emulsii fotografice depinde de forma și distribuția cristalelor de argint în gelatină, de lungimea de undă a radiației incidente λ, de intensitatea I și de timpul de expunere t și, în general, de condițiile de developare.

Developarea imaginii latente prin agenți de reducere corespunzători a dus în primă aproximație la legea exponențială:

$$\gamma_t = \gamma_\infty \left(1 - e^{-kt}\right)$$

în care:

- γ_∞ este valoarea contrastului obținută la o developare prelungită la infinit;
- γ_t — valoarea contrastului după timpul t de developare;
- t — timpul de developare;
- k — constanta de viteză, care depinde de compoziția și temperatura de developare.

În figura 9 este prezentată variația contrastului cu timpul de developare (v. și fig. 3). După cum s-a arătat, procesul de developare presupune folosirea unui agent reducător convenabil, care să reducă halogenura de argint la argint metalic, și îndepărtarea — printr-un solvent sau agent fixator — halogenurii de argint care nu a fost supusă efectului fotochimic.

Tabela 4

PLĂCI FOTOGRAFICE ILFORD ȘI DOMENIUL DE UTILIZARE

Ilford Zenith. Speed 25°. Domeniul 2 000—2 500 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 5 200 Å. Granulație potrivită. Determinări calitative și semicantitative.

Ilford Ordinary. Speed 16°. Domeniul 2 000—5 200 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 5 200 Å. Granulație fină, contrast potrivit. Determinări cantitative.

Ilford Process. Speed 11°. Domeniul 2 000—5 200 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 5 200 Å. Granulație fină, contrast mare. Determinări în domeniul U.V.

Ilford Thin Film Half Tone. Speed 8°. Domeniul 2 000—5 300 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 5 300 Å. Granulație foarte fină, contrast excepțional. Determinări care necesită putere mare de separare.

Ilford Thin Film Tone Panchromatic. Speed 14°. Domeniul 2 100—7 900 Å. Sensibilitate optimă de 2 300 și 6 800 Å. Granulație foarte fină, contrast excepțional. Determinări care necesită putere mare de separare.

Ilford Rapid Process Panchromatic. Speed 20°. Domeniul 2 300—7 200 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 6 700 Å. Granulație fină. Pentru determinări obișnuite, incluzînd și regiunea roșie a spectrului.

Ilford Special Rapid Panchromatic. Speed 25°. Domeniul 2 300—7 200 Å. Sensibilitate optimă între 2 300 și 6 500 Å. Granulație fină. Latitudine bună.

În toate procesele de developare, o atenție deosebită trebuie acordată agitării revelatorului în timpul acțiunii sale asupra emulsiei. Este recomandabilă agitarea băii de developare în timpul procesului, pentru a obține o developare uniformă și reproductibilă.

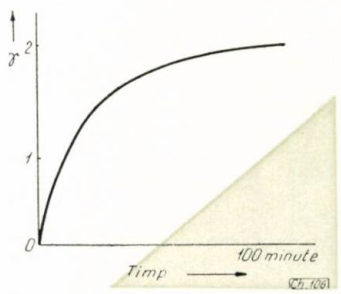


Fig. 9. Variația contrastului cu timpul de developare.

Cea mai uniformă acțiune de developare este obținută prin folosirea unei perii din păr de cămilă cu care se va agita soluția de revelat deasupra emulsiei. Ambele procedee — agitarea băii și folosirea periei — au ca scop să înlăture eventualele bule de aer rămase pe suprafața emulsiei și să aducă mereu un strat proaspăt de revelator pe emulsie, și deci să îndepărteze soluția epuizată — bogată în bromură — din apropierea emulsiei. Lipsa acestei agitări poate duce la apariția efectelor de margine. Aceste efecte apar din cauza acțiunilor substanțelor utilizate în soluțiile de developare sau din cauza difuziunii lor cu viteze diferite în stratul sensibil și constituie încă o eroare posibilă a înregistrării fotografice. În imediata apropiere a liniilor foarte înnegrite, excesul de săruri, produse prin reducerea bromurii de argint, poate împiedica o developare normală. Figura 10 ilustrează schematic efectul de margine și se observă că înnegrirea marginilor liniei spectrale este mai mare decît cea corespunzătoare mijlocului ei.

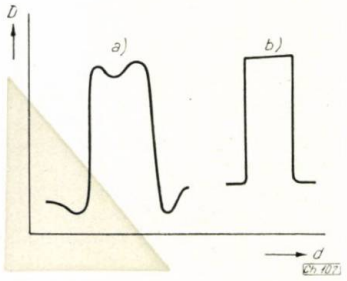


Fig. 10. Efectul de margine:
a — densitatea liniei spectrale în prezența efectului;
b — densitatea liniei în absența efectului.

Efectul de margine poate fi pus în evidență prin fotometrarea liniei și poate duce la erori în determinările înnegririi liniilor spectrale, deci a concentrației elementului de analizat. În aceeași categorie pot fi incluse și efectele Eberhard și Kostinsky, care corespund unei înnegriri diferite în funcție de suprafață, la expuneri egale, respectiv unei creșteri aparente a înnegririi între două imagini mici foarte apropiate.

Haloul este o întindere a imaginii și constituie un alt defect al plăcii fotografice; el se datorește reflecției luminii în stratul de emulsie de către suportul de sticlă, eliminarea lui realizîn-

du-se prin acoperirea emulsiei cu un strat antihalo format din anumiţi coloranţi care dispar la developare.

Trebuie să remarcăm că pentru determinările cantitative şi semicantitative se vor menţine constante, de la o emulsie la alta, timpul de developare şi temperatura băii de developare; vîrsta spectrului obţinut ca imagine latentă contează de asemenea în mare măsură la obţinerea unor rezultate reproductibile.

Emulsiile tratate cu substanţe fluorescente pentru sensibilizare în U.V. sînt developate, după îndepărtarea stratului de substanţa fluorescentă, cu eter sau acetonă.

Pentru developarea plăcilor spectrale se recomandă revelatorul cu următoarea compoziţie:

— apă distilată	11;
— metol	3,1 g;
— sulfat de sodiu anhidru	90 g;
— hidrochinonă	5,9 g;
— carbonat de sodiu anhidru	18 g;
— carbonat de sodiu cristalizat	45 g;
— bromură de potasiu	1,7 g;

cu un timp de developare de 2—3 min, la temperatura de 18°C, care evită desprinderea gelatinei. Substanţele chimice se dizolvă în ordinea dată în reţetă.

Bromura de potasiu este adăugată în scopul îndepărtării unor eventuale opalescenţe în procesul de developare.

După operaţia de revelare, placa se spală în apă curată pentru îndepărtarea revelatorului; uneori oprirea revelării se obţine prin introducerea plăcii în acid acetic glacial, timp de 30 s.

Pentru soluţia de fixare se foloseşte de obicei următoarea reţetă:

— tiosulfat de sodiu	250 g;
— apă	1 l.

Pentru o fixare mai rapidă se mai adaugă în mod obişnuit 40 g clorură de amoniu. Pentru conservarea soluţiei de fixare se adaugă cîteva picături de cloroform.

După operaţia de fixare, care durează 15—20 min, placa este spălată în apă timp de 2—3 ore.

Uscarea plăcii se poate face artificial cu radiator I.R. sau, mai indicat, în mod natural, într-o cameră neîncălzită, la adăpost de praf.

Developarea emulsiilor se execută într-o cameră special amenajată, de obicei la lumina roşie, cu excepţia emulsiilor sensibile în acest domeniu, care se developează la întuneric complet.

Observaţiile prezentate în continuare pot servi la realizarea unei developări în condiţii bune:

a) Suprafeţele închise care apar pe placa developată se datoresc unei iluminări cu surse străine în camera spectrografului prin anumite orificii rămase deschise.

b) O înnegrire generală a plăcii se datoreşte unei fixări incomplete sau unei iluminări străine de sursa studiată în spectrograf, sau unei manipulări greşite la developare, care a permis acţiunea luminii.

c) Supradeveloparea, reticularea, granularea şi apariţia unor găuri fine în emulsie se datoresc unei temperaturi prea ridicate a revelatorului.

d) Spectrele şterse se datoresc unei insuficiente tării a băii de fixare sau unei temperaturi prea ridicate a băii de fixare sau a apei de spălare.

e) O placă vărgată cu dungi se datoreşte unei insuficiente agitări în timpul developării.

f) Înnegrirea plăcii în timp se datoreşte unei fixări insuficiente sau prea rapide. Soluţia de fixare trebuie înlocuită cînd devine lipicioasă sau spumegă mult la scurgere.

Uneori apare, chiar în condiţiile unei bune developări, o înnegrire pe întreaga suprafaţă a emulsiei, cunoscută sub denumirea de voalul emulsiei. Acest fond depinde de tipul emulsiei şi, mai ales, de condiţiile de conservare; în general, păstrarea emulsiilor timp mai îndelungat provoacă un voal puternic care face ca emulsia să fie practic inutilizabilă (prin scăderea raportului semnal: fond) în spectrografie.

Pentru determinări cantitative, trebuie folosite emulsii care să nu depăşească un an de la data fabricaţiei, deoarece o durată mai mare cauzează erori în măsurătorile fotometrice, obişnuite analizei spectrale.

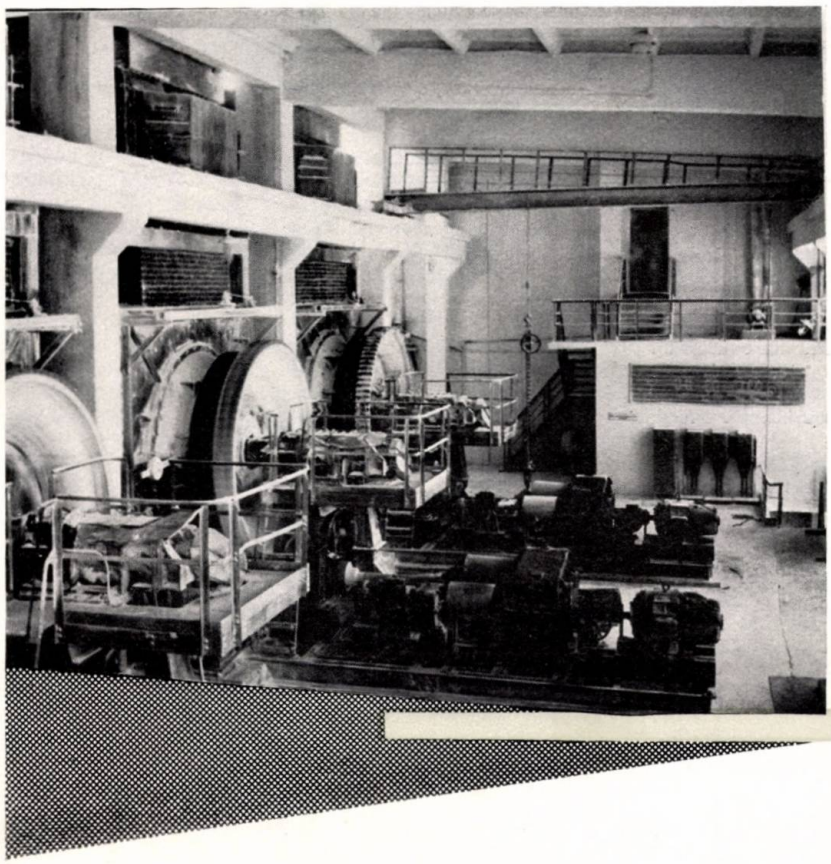
În continuare se vor descrie detectoarele electrice ale radiaţiilor: celulele fotoelectrice şi fotomultiplicatoarele, condiţiile de utilizare, erorile care pot fi introduse în măsurătorile spectrale şi avantajele faţă de placa fotografică.

Din cele expuse se pot desprinde avantajele deosebite ale utilizării plăcii fotografice, care constau în:

a) înregistrarea simultană a tuturor liniilor spectrale cu o putere de separare ridicată şi într-un timp scurt, de ordinul secundelor;

b) o înregistrare simultană a liniilor tuturor elementelor din proba de analiză, nu numai a liniilor unor elemente specificate, ceea ce permite decelarea unor elemente nebănuite în proba studiată;

c) posibilitatea de a măsura cu mare exactitate lungimea de undă a unei radiaţii, pînă la 0,001 Å.



Uzina de produse sodice Govora — Un aspect din hala maşinilor.

CHIMIA MODERNĂ A POLIMERILOR

Unele realizări şi perspective ale cercetărilor ştiinţifice în domeniul compuşilor macromoleculari realizate de către Institutele Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.*

Trasînd căile de rezolvare a problemei creării bazei tehnice-materiale a comunismului, Programul P.C.U.S. subliniază rolul crescînd al chimiei în economia naţională şi creşterea greutăţii specifice a materialelor sintetice.

Institutele de cercetări ale Academiei de Ştiinţe au efectuat o serie de lucrări teoretice şi experimentale importante, menite să asigure realizarea practică a sarcinilor prevăzute de Plenara C.C. al P.C.U.S. din 1958 şi de Programul P.C.U.S. în acest domeniu.

Într-o serie de ramuri ale chimiei combinaţiilor macromoleculare, cercetările efectuate în U.R.S.S. au depăşit nivelul mondial actual, şi anume: în domeniul sintezei polimerilor elemento-organici (în special organosilicici) termorefractari, al cercetărilor privind structura şi procesele de formare a polimerilor (în speţă la temperaturi joase), al obţinerii polimerilor cu noi proprietăţi electrice şi magnetice, al telomerizării etc.

S-au realizat numeroase tipuri noi de polimeri şi copolimeri pe bază de olefine, oxizi, polimeri elemento-organici cu bor, fosfor, fluor, siliciu, titan, noi tipuri de copolimeri-bloc şi grefaţi, polimeri cu legături conjugate, polimeri cu staniu, stibiu, mercur, precum şi tipuri speciale de polimeri poliferoceni, polimeri chelatici, poliesteracrilaţi, poliarilaţi etc.

O deosebită importanţă prezintă cercetările efectuate în cadrul institutelor Academiei, privind studiul cineticii şi mecanismului proceselor de polimerizare.

Astfel, la Institutul de combinaţii elemento-organice s-a stabilit o relaţie între compoziţia chimică şi stabilitatea termică a polimerilor care conţin în catena principală molecule anorganice. Aceasta a permis în speţă mărirea cu 40—100°C a stabilităţii termice a poliorganosiloxanilor pe seama introducerii atomilor de Al şi Ti în catenă. Colaboratorii Institutului de combinaţii macromoleculare au clarificat cinetica şi mecanismul polimerizării catalitice, ceea ce a permis găsirea unor catalizatori de mare eficacitate pentru obţinerea polimerilor pe bază de butadienă şi izopren.

La Institutul de fizică chimică s-a pus la punct la o tehnologie mai modernă de obţinere a polietilenei de presiune medie şi joasă, utilizînd catalizatori adecvaţi.

La Institutul de combinaţii macromoleculare, Institutul de sinteză petrochimică, Institutul de fizică chimică se acordă o deosebită atenţie studiului proprietăţilor fizico-chimice şi comportării soluţiilor de compuşi macromoleculari, metodelor de determinare a stereoregularităţii şi de modificare chimică a polimerilor.

Institutul de sinteză petrochimică elaborează tehnologiile de obţinere a materiilor prime pentru polimerizare din prelucrarea corespunzătoare a ţiţeiului şi gazelor.

S-a perfecţionat tehnologia de obţinere a formaldehidei prin oxidarea directă a gazului metan cu oxigen atmosferic şi s-a pus la punct o metodă ieftină de obţinere a acidului acetic şi metiletilcetonei din butan (Institutul de fizică chimică).

La Institutul de sinteză petrochimică s-a elaborat un nou procedeu de oxidare a parafinelor cu obţinerea alcoolilor secundari pentru industria plastifianţilor şi a altor semifabricate importante.

Demne de menţionat sînt lucrările efectuate de institutele Academiei în strînsă colaborare cu uzinele, proiectanţii, constructorii şi cercetătorii institutelor departamentale, care au dus la găsirea şi introducerea în practică a unor noi tipuri de polimeri (poliformaldehidă, polipropilenă pe baza unui proces simplificat şi fără utilizare de solvenţi speciali, poli-α-butilenă solidă cu caracteristici de elastomer, noi tipuri de cauciucuri carboxilice, polimeri cu proprietăţi semiconductoare, poliesteracrilaţi pentru industria de lacuri şi vopsele, preparate farmaceutice pe bază de derivaţi ai alcoolului polivinilic etc.).

O deosebită importanţă prezintă dezvoltarea lucrărilor în domeniul compuşilor macromoleculari naturali (studiul structurii proteinelor, peptidelor şi acizilor nucleici, al hidraţilor de carbon şi lipidelor specifice din ţesutul nervos), precum şi cercetările legate de chimia proceselor de reglare a creşterii şi dezvoltării animalelor (studiul hormonilor steroizi şi peptidici, al factorilor metabolismului de grăsimi, al antibioticelor cu rol de stimulatori de creştere).

Pe baza analizei rezultatelor obţinute în domeniul cercetării compuşilor macromoleculari, Prezidiul Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. a elaborat sarcinile principale de perspectivă în această importantă ramură a chimiei.

Astfel se indică ca probleme de bază următoarele: studiul mecanismului de distrugere a polimerilor sub acţiunea diferiţilor agenţi fizico-chimici (temperaturi înalte şi joase, umiditate etc), precum şi al metodelor de combatere a îmbătrînirilor premature, ceea ce va permite prelungirea considerabilă a duratei de viaţă a materialelor polimere şi a articolelor confecţionate pe baza lor şi, deci, economisirea a milioane de ruble.

O altă problemă o constituie stabilizarea polimerilor şi elaborarea sortimentului necesar de preparate chimice destinate obţinerii stabilizatorilor.

O deosebită importanţă se va acorda purificării monomerilor şi studiului materiilor prime pentru obţinerea lor.

În programul cercetărilor vor intra, de asemenea, problemele studierii structurii polimerilor, care vor permite să se confere materialelor respective noi proprietăţi de utilizare fără modificarea compoziţiei şi structurii lor chimice.

În legătură cu aceasta, se va acorda o deosebită atenţie problemelor legate de tehnologia prelucrării materialelor polimere, precum şi de studiul şi sistematizarea proprietăţilor şi metodelor de încercare a polimerilor.

În ceea ce priveşte lărgirea sortimentului de materiale polimere, se prevăd cercetări aprofundate pentru sinteza de noi polimeri anorganici, compoziţii de lacuri şi vopsele protectoare, noi elastomeri termostabili, polimeri cu proprietăţi electrofizice valoroase, polimeri fiziologic activi, răşini polimere schimbătoare de ioni şi electroni, polimeri optic activi şi alţii.

Se va urmări îmbunătăţirea calităţii celulozei destinate prelucrării chimice, se vor intensifica cercetările legate de obţinerea articolelor textile direct din fibre şi materiale polimere, precum şi a aşa-numitelor articole netesute cu destinaţie textilă.

În viitor cercetările în domeniul polimerilor se vor baza şi mai mult pe principiul întăririi legăturilor creatoare şi a colaborării dintre ştiinţă şi producţie pe baza creşterii nivelului teoretic al cercetătorilor, astfel încît să fie asigurată înfăptuirea cît mai rapidă a tezelor Programului P.C.U.S. cu privire la chimizarea celor mai importante ramuri ale economiei naţionale.

* Extras din articolul acad. A. V. Topciev şi M. I. Rohlin. Vestnik A.N. S.S.S.R., nr. 10, 1962, p. 7—17.

Informatii economice

A. S. Banciu

Aspecte tehnico-economice în fabricarea caprolactamei

Caprolactama este monomerul din care se obţine, prin polimerizare şi filare, cunoscuta fibră sintetică poliamidică de tip relon, care se fabrică şi la noi în ţară, la Uzinele de fire şi fibre sintetice Săvineşti.

Cererea tot mai mare de caprolactamă în toate ţările industriale a dus, în ultimii ani, nu numai la realizarea de noi procedee de fabricare, ci şi la extinderea impresionantă a bazei de materii prime. În cele ce urmează se prezintă — după datele din literatură — aspecte tehnico-economice ale fabricării caprolactamei.

Aspecte generale

Între numeroasele sortimente de fibre sintetice, poliamidele ocupă locul întîi, reprezentînd aproximativ 60% din producţia mondială. În grupa poliamidelor, locul de frunte este deţinut încă de fibrele de tip nylon, dar dinamica de creştere a producţiei de fibre policaprolactamice este mult mai vie, şi acestea vor ajunge, aproape sigur, în cîţiva ani, pe primul loc. Înainte cu două decenii, în vreme ce în S.U.A. s-a dezvoltat aproape exclusiv producţia de fibre sintetice pe baza copolimerului acid adipic — hexametilendiamina (nylon-66) — în U.R.S.S., şi în mai mică măsură în R. F. Germană, s-au dezvoltat în special fibrele pe bază de policaprolactamă (nylon-6).

Proprietăţile deosebite ale fibrelor pe bază de caprolactamă s-au dovedit, în multe privinţe, superioare nylonului-66 şi, avînd în vedere că şi preţul lor este mai scăzut, este explicabil de ce, pe lîngă extinderea capacităţilor de producţie din ţările socialiste, şi în S.U.A., Japonia, Anglia, Franţa şi Italia se dezvoltă rapid construirea de instalaţii de mare capacitate pentru producţia de caprolactamă şi a fibrelor sintetice ce rezultă prin polimerizarea acesteia. Este interesant de menţionat că chiar societăţile care posedă uzine de mare capacitate pentru fabricat fibre poliamidice de tip nylon-66 din ţările capitaliste au trecut şi la construirea de fabrici de caprolactamă.

Caprolactama în stare pură este solidă, cristalină, cu punct de topire la 70°C. Încălzită un timp mai îndelungat la temperatura de 260—275°C, se polimerizează şi trece în policaprolactamă — $(CH_2)_5$ — [NH — CO — $(CH_2)_5$]n — NH — CO —, din care se fac şi cunoscutele fibre sintetice de tip relon.

Interesul deosebit manifestat pentru această fibră poliamidică a stimulat cercetări intense în multe ţări industriale, care s-au concretizat prin realizarea de procedee noi pentru fabricarea caprolactamei. Concomitent cu aceasta s-a extins foarte mult şi baza de materii prime. În prezent, numeroase procedee îşi dispută întîietatea, şi materii prime extrem de diferite pot servi ca punct de plecare pentru a se obţine caprolactamă. Într-adevăr, industria chimică cunoaşte suficiente exemple în care, într-un timp foarte scurt, s-au realizat creşteri rapide de producţie şi procedee noi de fabricaţie. Şi la fabricarea ureei, de exemplu, se cunosc în prezent şi se aplică în industrie 12 procedee, dar toate au la bază aceeaşi materie primă: amoniac şi bioxid de carbon. La fabricarea caprolactamei, pe lîngă 12 procedee realizate pînă în prezent, s-a extins foarte mult şi baza de materii prime, putîndu-se porni de la nouă produse de bază. Astăzi, caprolactama se fabrică în 14 ţări, iar producţia ei se extinde rapid şi în alte state. Fibrele pe bază de caprolactamă, care la noi în ţară se numesc relon, poartă şi în alte ţări denumiri devenite cunoscute: capron în U.R.S.S., dederon în R.D.G., danulon în R. P. Ungară, silon în R. P. Polonă, perlon în R. F. Germană, nylon-6 în S.U.A. etc.

Extinderea rapidă a producţiei mondiale de fibre pe bază de caprolactamă se explică prin calităţile deosebite şi utilizările importante în cele mai variate domenii: de la fabricarea ciorapilor şi a lenjeriei, la corduri de anvelope, pînze de filtrare şi benzi de transport în industrie.

Baza de materii prime

La început, producţia de caprolactamă s-a dezvoltat pe bază de fenol. Acesta, avînd însă un preţ ridicat, se impune un procedeu simplu şi cu randamente ridicate, condiţie care într-adevăr s-a putut realiza. Alături de fenolul obţinut la cocsificarea cărbunelui, a apărut şi cel fabricat din benzen, iar în prezent se extinde procedeul cumen, care pune la dispoziţie fenol şi mai ieftin.

Pe lîngă benzenul cocsochimic, s-a dezvoltat tot mai mult şi producţia benzenului din fracţiuni petroliere lichide, şi astfel s-au putut extinde şi procedeele de fabricare a caprolactamei: *a)* prin nitrarea benzenului la nitrobenzen şi apoi reducerea acestuia la anilină şi *b)* prin hidrogenarea benzenului la ciclohexan şi oxidarea acestuia la ciclohexanol. Pe lîngă ciclohexanul din benzen a apărut şi cel extras direct din benzine de distilare, care îl conţin în cantitate de aproximativ 4% (între 0,6 şi7,0% ciclohexan). Cererea mai mare de ciclohexan a putut fi satisfăcută şi prin izomerizarea metilciclopentanului, produs care se găseşte tot în benzine (în proporţie de 1,5—6,5%).

În ultimul an s-a reuşit să se folosească la fabricarea caprolactamei şi toluenul, care este mai ieftin decît benzenul şi nu ajunge nici la jumătatea preţului ciclohexanului.

Dar în afară de aceste materii prime, care au la bază nucleele aromate (benzen, fenol, toluen) sau ciclohexan şi care au intrat în producţie industrială, baza de materii prime pentru fabricarea caprolactamei s-a extins şi mai mult. Astăzi, şi acetilena, etilena, propilena, butadiena, butanul şi furfurolul pot servi ca materii prime la fabricarea caprolactamei. Acetilena, la rîndul său, se obţine în tot mai mare măsură din gaze naturale şi chiar din produse petroliere.

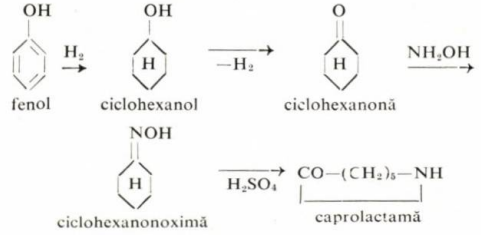
Pe această bază lărgită de materii prime, procedeele de fabricare a caprolactamei au devenit tot mai numeroase, iar concurenţa dintre ele tot mai vie. În aceste condiţii este natural că aproape toate ţările pot trece la fabricarea caprolactamei pornind de la industria de prelucrare a cărbunelui pentru benzen, fenol, toluen, acetilenă, de la instalaţiile petrochimice pentru benzen, toluen, ciclohexan, etilenă, propilenă, butadienă, acetilenă şi de la deşeuri agricole pentru furfurol.

Procedee de fabricare

Din cele 12 procedee de fabricare a caprolactamei, în producţia industrială s-au dezvoltat pînă acum numai cele pe bază de produse aromatice (fenol, benzen, toluen) şi ciclohexan. Rezultatele de laborator au arătat însă şi posibilitatea folosirii celorlalte materii prime menţionate, a căror utilizare industrială este încă frînată din motive economice.

În cele ce urmează se face o foarte scurtă prezentare a principalelor procedee de fabricare a caprolactamei pe baza materiilor prime folosite, cu caracteristicile mai importante:

1. *Din fenol.* Fazele acestui procedeu — care este pînă în prezent cel mai răspîndit, atît în U.R.S.S., R. D. Germană, R. S. Cehoslovacă şi R. P. Polonă, cît şi în R. F. Germană, S.U.A. şi Olanda — sînt:



Acest procedeu se caracterizează prin următoarele:

— Randamentul final faţă de fenol este de aproximativ 75%.

— Hidrogenarea fenolului la ciclohexanol se face la 15—20 at şi la o temperatură de 135—150°C în prezenţa unui catalizator de nichel.

— Dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă are loc la temperatura de 400—450°C pe catalizator de zinc—fier.

— Transformarea ciclohexanonei în ciclohexanonoximă se face relativ uşor cu hidroxilamină, dar, aceasta fiind costisitoare, se foloseşte de obicei — în loc de hidroxilamină liberă — o soluţie apoasă de hidroxilamindisulfonat, care se formează prin acţiunea anhidridei sulfuroase asupra soluţiei apoase de bisulfit şi nitrit de sodiu. Reacţia are loc la temperatura de 85—95°C la un *p*H al soluţiei egal cu 3.

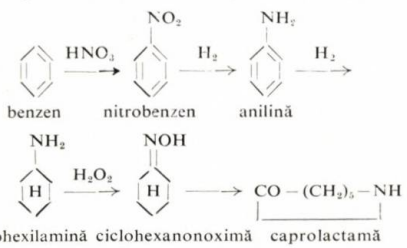
— Ciclohexanonoxima formată se separă de soluţia de sulfat de amoniu şi se izomerizează cu acid sulfuric concentrat în ε-caprolactamă, prin operaţia cunoscută sub numele de transpoziţia Beckmann.

— Neutralizarea acidului sulfuric se face cu amoniac, rezultînd cantităţi importante de sulfat de amoniu, care se poate folosi ca îngrăşămînt agricol, prin aceasta realizîndu-se o scădere importantă a preţului de cost.

— Principalul inconvenient al acestui procedeu este costul ridicat al fenolului, însă fenolul obţinut prin procedeul cumen, fiind mai ieftin, înlătură în mare măsură acest dezavantaj.

2. *Din benzen.* Din benzen se poate obţine atît fenol cît şi ciclohexan, de la care se obţine mai departe caprolactamă. Întrucît acestea se obţin şi direct (fenolul din gudroanele de cărbuni, iar ciclohexanul din benzină), iar procedeele de obţinere a caprolactamei din fenol şi ciclohexan sînt prezentate separat, la acest capitol este dat numai procedeul de fabricare a caprolactamei pornind de la benzen prin nitrare.

Fazele simplificate ale acestui procedeu sînt:



Acest procedeu se caracterizează prin:

— Randamentul final este de aproximativ 65% faţă de benzen.

— Are faze multe şi greoaie.

— Nitrarea benzenului se aplică de mult în producţia industrială şi nu mai prezintă dificultăţi deosebite.

— Reacţia de nitrobenzen la anilină este aplicată pe scară largă şi în alte industrii şi în special în domeniul coloranţilor, din acest motiv cuplarea cu această industrie este avantajoasă.

— Dacă se ia ca bază anilină cumpărată din altă parte, procedeul devine total nerecomandabil, anilina fiind o materie primă scumpă (500 ruble noi/t). Se impune deci ca anilina să fie produsă din benzen în aceeaşi instalaţie.

— Hidrogenarea anilinei la ciclohexilamină este o fază grea. La hidrogenarea anilinei se folosesc de obicei catalizatori de nichel sau de cobalt şi se realizează un randament de aproximativ 93% faţă de cel teoretic.

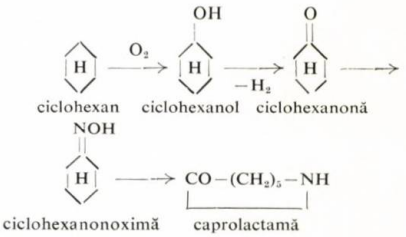
— Trecerea de la ciclohexilamină la ciclohexanol prezintă dificultăţi industriale, aşa încît realizarea oxidării directe a ciclohexilaminei la ciclohexanonoximă a simplificat mult acest procedeu din punct de vedere tehnologic, nu însă şi din punct de vedere economic.

— Oxidarea ciclohexilaminei la ciclohexanonoximă se face cu ajutorul apei oxigenate (33%) în prezenţa catalizatorilor (săruri ale acizilor uranic, molibdenic şi wolframic sau acid nitrilotriacetic). Randamentul este bun (94—95%), iar din cauza preţului ridicat al apei oxigenate, procedeul nu este rentabil din punct de vedere economic. Dacă oxidarea s-ar putea face cu aer sau oxigen, procedeul ar prezenta interes practic.

Perspective promiţătoare oferă procedeul de obţinere a ciclohexilaminei prin hidrogenarea directă a nitrobenzenului. Dacă reacţia se efectuează la 200°C şi 100 at, se realizează un randament în ciclohexilamină de circa 80%.

3. *Din ciclohexan.* Pornind de la ciclohexan se poate obţine caprolactamă prin trei căi: *a)* oxidare, *b)* nitrare, *c)* nitrare fotochimică.

a) Oxidarea ciclohexanului. Fazele acestui procedeu sînt:



Randamentul final este de 40%.

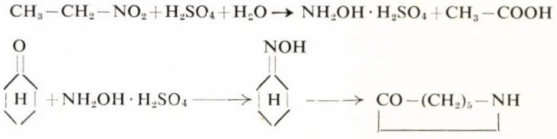
Procedeul, simplu în aparenţă — oxidarea se face cu aer —, prezintă totuşi dificultăţi, deoarece prin oxidarea ciclohexanului numai aproximativ 1/3 din acesta este transformat direct în ciclohexanonă, iar 2/3 în ciclohexanol. Este adevărat că ciclohexanolul rezultat se oxidează şi el, mai departe, la ciclohexanonă, însă pentru aceasta este necesară o separare prealabilă de ciclohexanona formată în prima etapă, această operaţie fiind destul de dificilă. După trecerea totală a ciclohexanolului în ciclohexanonă, randamentul acestei faze ajunge la 60%. Catalizatorii folosiţi sînt săruri ale acizilor graşi cu metale ce au valenţă variabilă.

Prin oxidarea ciclohexanului la ciclohexanonă rezultă şi acid adipic, în proporţie de 25—30%, care se poate folosi cu bune rezultate ca plastifiant. Acidul adipic este şi materia primă pentru fabricarea nylonului; deci cînd acesta rezultă în cantităţi mari se poate folosi în acest scop.

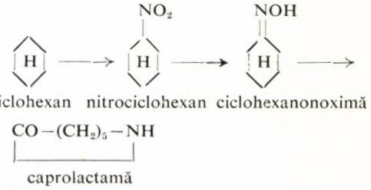
Prelucrarea ulterioară a ciclohexanonei în ciclohexanonoximă şi apoi în caprolactamă se face în acelaşi mod ca la procedeul care foloseşte ca bază fenolul.

Cercetări recente au arătat posibilitatea transformării ciclohexanonei direct în caprolactamă într-o singură fază. Procedeul constă în aceea că hidroxilamina se obţine din nitroalcani şi acid sulfuric chiar în mediul de reacţie. O dată cu hidroxilamina se separă şi acidul carboxilic corespunzător, care este apoi îndepărtat prin distilare, iar din reziduuri se izolează caprolactama.

Reacţiile simplificate sînt:



b) Nitrarea ciclohexanului. Fazele fabricării caprolactamei din ciclohexan prin procedeul nitrării sînt următoarele:



Nitrarea ciclohexanului se poate realiza, fără dificultăţi deosebite, atît cu acid azotic (35%), la 120—125°C şi 3—5 at, cît şi cu NO_2; sînt însă necesare utilaje costisitoare, deoarece trebuie să se lucreze în mediu puternic corosiv.

În U.R.S.S. s-a elaborat un procedeu de nitrare a ciclohexanului cu acid azotic în faza lichidă, la temperaturi şi presiuni ridicate.

Procedeul fabricării caprolactamei prin nitrarea ciclohexanului era la început complicat şi cu multe faze, dar s-a îmbunătăţit prin realizarea unei variante mai simple, prin care de la nitrociclohexan se poate trece direct la ciclohexanonoximă.

Faza grea a procesului rămîne reducerea nitrociclohexanului direct în oximă. Ea se realizează la 140—160°C şi la presiunea de 100—120 at, cu ajutorul unor catalizatori de zinc, crom, argint, obţinîndu-se un randament de 80—90%.

Se recomandă folosirea unui ciclohexan cît mai pur ceea ce ridică însă costul producţiei.

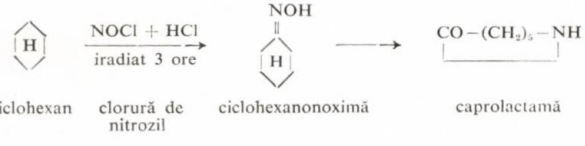
La acest procedeu rezultă ca produs secundar şi acidul adipic; datele sovietice arată că la o tonă de caprolactamă se formează 400 kg acid adipic. În afară de acid adipic mai apare ca subprodus şi ciclohexilamina, care după purificare ajunge la un preţ de aproape 1 000 ruble noi şi se utilizează cu bune rezultate la fabricarea plastifianţilor. Acest procedeu a trecut în fază industrială de curînd şi, după ce se vor cunoaşte indicii tehnico-economici la capacităţi mari de producţie, se vor putea face şi aprecieri asupra rentabilităţii sale.

Un interes deosebit prezintă transformarea nitrociclohexanului direct în caprolactamă. Cercetările de laborator indică un randament pentru această fază de 30—40%. Se poate realiza o creştere a acestui randament prin folosirea unor produse auxiliare scumpe (hidroxilamină, sulfat de hidrazină, acid azothidric etc.). Prin această variantă se elimină cea mai grea fază din acest procedeu — trecerea de la nitrociclohexan la oximă.

c) Nitrarea fotochimică a ciclohexanului. Acest procedeu este cunoscut în fază de laborator de mai bine de un deceniu, şi transpunerea lui în fază industrială a fost încercată de mulţi cercetători. Iniţial, s-a încercat nitrozoclorurarea ciclohexanului, realizată sub acţiunea iradiaţiilor, pentru obţinerea clorurii de ciclohexanonoximă, iar de la aceasta trecerea la ciclohexanonoximă şi apoi la caprolactamă — operaţie complicată.

Randamentul era la început de numai 30—40%, din cauză că procesul se desfăşura în special în sensul formării unui produs secundar, 1,1-clornitrozociclohexanul. Literatura de specialitate recentă arată că în urma rezultatelor obţinute s-a putut inhiba aproape complet reacţia secundară, introducîndu-se în soluţia de reacţie acid clorhidric gazos; prin aceasta, randamentul în oximă ajunge pînă la 80% (raportat la ciclohexan).

Societatea japoneză « Toyo Rayon Co. » a trecut la utilizarea industrială a procedeului petrochimic de fabricat caprolactamă din ciclohexan, iar societatea « Shiga » a realizat o instalaţie cu o producţie anuală de 3 800 t. Trecerea de la ciclohexan la caprolactamă se face numai în două faze, după schema:



Caracteristicile acestui procedeu sînt:

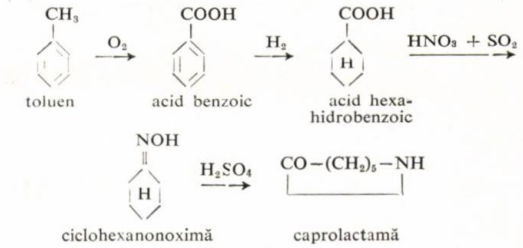
— iradierea amestecului de ciclohexan şi clorură de nitrozil se face la temperatura de 3—30°C cu ajutorul unei lămpi de mercur cu 3 650—6 000 Å, timp de trei ore;

— este unul dintre puţinele procedee fotochimice care sînt realizate pe scară industrială;

— consumul de energie electrică este de 6—8 kWh/kg caprolactamă, iar cel de ciclohexan de 80 kg pentru 100 kg caprolactamă;

— specialiştii japonezi apreciază preţul final al caprolactamei pe baza acestui procedeu la aproximativ 400 ruble noi/t (440 $/t).

4. *Din toluen.* Pe lîngă procedeele de fabricat caprolactamă din benzen, fenol şi ciclohexan, societatea « Snia Viscosa » (Italia) a realizat un alt procedeu, avînd la bază toluen, cu următoarele faze de fabricaţie:



Toluenul folosit ca materie primă este de patru ori mai ieftin decît fenolul, de două ori mai ieftin decît ciclohexanul şi cu aproximativ 10% mai ieftin decît benzenul.

Acest procedeu a trecut în fabricaţie industrială.

O centralizare a principalelor etape pentru fabricarea caprolactamei din fenol, benzen, ciclohexan şi toluen este dată în figura 1, din care se constată că toate ajung la un intermediar comun, ciclohexanonoxima.

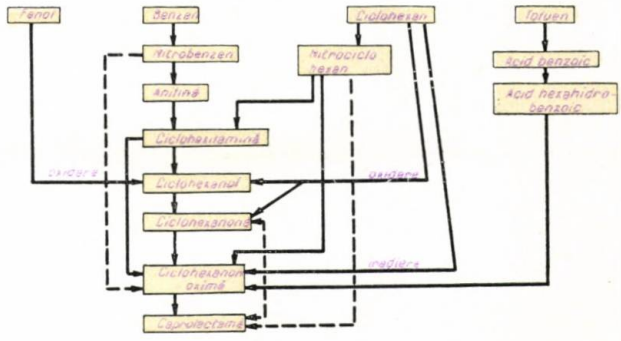


Fig. 1. Procedeele industriale de fabricare a caprolactamei.

5. *Din materii prime nearomate.* S-a arătat că, în afară de aceste procedee care au trecut în producţia industrială, s-au mai realizat încă şase procedee care folosesc alte materii prime: acetilenă, propilenă, etilenă, butadienă sau furfurol.

Aceste procedee sînt centralizate în figura 2, în care se observă că toate au un număr de faze mai mare şi, înainte de a se ajunge, în final, la caprolactamă, se trece printr-un intermediar comun: dinitrilul acidului adipic, de la care, pentru a se obţine caprolactamă, mai este nevoie de încă o treaptă, ε-aminocapronitrilul, prin saponificarea căruia rezultă ε-caprolactamă. Pornind de la acetilenă, sau propilenă, sau etilenă, se ajunge în prima fază la nitrilul acrilic şi de la acesta la dinitrilul adipic.

Acetilena oferă două posibilităţi de a se ajunge la caprolactamă: *a)* fazele marcate *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6*, *7*, prin butindiol, butandiol etc., şi *b)* fazele însemnate *8*, *9*, *6*, *7*, adică prin intermediul nitrilului acrilic.

De la propilenă sau etilenă se obţine, tot prin nitrilul acrilic, caprolactamă (fazele *10*, sau *11* şi *12*).

De la butadienă se poate ajunge la caprolactamă prin fazele marcate *13*, *14*, *15*, *6*, *7*.

De la furfurol se trece spre furan, tetrahidrofuran, prin faze e *16* şi *17*.

Din examinarea acestor procedee se constată, în special la procedeele pe bază de acetilenă sau furfurol, că au faze multe şi greoaie şi că necesită utilaj costisitor.

Este de remarcat că se formează şi o serie de produse intermediare, în special atunci cînd intervin reacţii de clorurare: diclorbutan [4] şi diclorbutenă [13].

La fabricarea caprolactamei din acetilenă, propilenă sau etilenă, care trec prin faza intermediară de nitril acrilic, calculele tehnico-economice sînt în favoarea procedeului de la propilenă şi amoniac, care dă acrilonitril cu 30—40% mai ieftin decît procedeele ce folosesc acetilena sau etilena. Procedeele de la

acetilenă sau etilenă, care necesită şi acid cianhidric pentru a se ajunge la nitril acrilic, sînt mai costisitoare şi mai dificile, din cauza acidului cianhidric.

Trecerea de la nitrilul acrilic la dinitrilul acidului adipic [9] nu prezintă dificultăţi deosebite şi se poate realiza prin hidrodimerizare. Se obţine un randament experimental de 70—75%; pentru acest procedeu nu există încă nici o instalaţie industrială.

Folosirea butadienei, care se poate obţine economic din *n*-butan, ar oferi o bună bază pentru fabricarea caprolactamei, însă cererea de butadienă este în general destul de mare pentru alte sectoare, şi în special pentru fabricarea cauciucurilor sintetice, iar fazele pînă la caprolactamă sînt greoaie. Consumurile specifice calculate pe baza cercetărilor de laborator, pentru o tonă de dinitril al acidului adipic, sînt de: 1 100 kg butadienă, 1 250 kg acid cianhidric, 1 460 kg clor şi 960 kg sodă caustică, antităţi importante şi cu preţuri ridicate, ceea ce arată de ce acest procedeu nu a putut fi aplicat industrial, mai ales avînd concurenţa celorlalte procedee descrise.

Fabricarea caprolactamei din furfurol este de asemenea greoaie, avînd şi un număr mare de faze. Se adaugă dificultatea că se formează şi derivaţi cloruraţi greu de separat. Acest procedeu poate avea importanţă economică numai în ţările care nu dispun de cărbuni sau petrol şi în care se poate obţine furfurol din deşeuri agricole (sau din stuf) la preţ scăzut.

O fază grea a tuturor acestor procedee este trecerea de la dinitrilul acidului adipic la caprolactamă, prin intermediul nitrilului acidului aminocapronic.

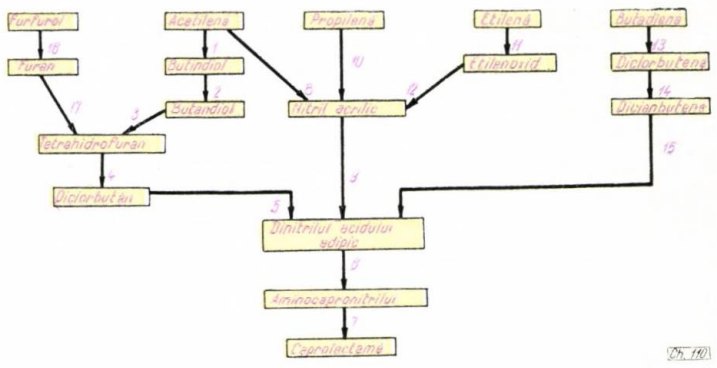


Fig. 2. Procedeele de fabricare a caprolactamei din materii prime nearomate.

Consideraţii economice

În cele ce urmează sînt prezentate numai aspectele economice ale principalelor procedee aplicate industrial, deci cele pe bază de fenol, benzen, ciclohexan şi toluen. Calculele s-au făcut pe baza consumurilor specifice date de specialişti japonezi [4], iar preţurile, în ruble noi şi dolari, sînt cele existente la începutul anului 1962; transformarea dintre rublă şi dolar s-a făcut la cursul 1 dolar = 0,90 ruble noi.

Ca element de calcul s-a luat preţul de vînzare al caprolactamei (monomer), 970 ruble noi/t (1 080 $/t), din care scăzîndu-se aproximativ 10% impozite şi taxe şi 10% beneficii, s-a considerat ca preţ de cost mediu al caprolactamei 776 ruble noi/t (864 $/t).

Situaţia consumului şi costului de materii prime pentru aceste procedee este centralizată în tabela 1, la care sînt de făcut următoarele observaţii:

Materia primă de bază pentru fiecare procedeu (fenol, benzen, ciclohexan, toluen) intervine în valoarea totală a materiilor prime şi auxiliare după ce se scade costul produselor recuperate cu valori extrem de diferite. Astfel, la procedeul I, fenolul (cocsochimic) reprezintă 56% din total; la procedeul II, benzenul — 29%; la procedeul III, ciclohexanul — 44%, iar toluenul la procedeul IV nu reprezintă decît 22% din total.

În afară de consumurile specifice de benzen, fenol, ciclohexan şi toluen, care sînt de aproximativ 1 150—1 220 kg/t caprolactamă, la fiecare dintre cele patru procedee industriale (tabela 1) sînt necesare cantităţi foarte mari şi de alte materii prime şi auxiliare, care reprezintă ca greutate 5 500—6 200 kg/t caprolactamă, iar ca valoare 43—78%. Dintre celelalte materiale, amoniacul are ponderea cea mai importantă, între 114—134 rb/t, şi care în cursul procedeului IV depăşeşte chiar ponderea materiei prime de bază, toluenul (114 rb/t valoarea amoniacului, faţă de 94 rb/t valoarea toluenului).

Una dintre deficienţele tuturor procedeelor este consumul extrem de mare de amoniac. Deşi, teoretic, la o tonă de caprolactamă ar fi nevoie de numai 153 kg amoniac (caprolactama conţine 12,4% N), în practică se foloseşte o cantitate mult mai mare, 1 600 kg amoniac/t caprolactamă, deci de zece ori mai mult. Într-adevăr, cea mai mare parte din excesul de amoniac, 1 276 kg, se recuperează sub formă de sulfat de amoniu (aproximativ 5 000 kg). Acesta se poate folosi ca îngrăşămînt chimic, însă, din cauza impurităţilor conţinute, are o culoare închisă şi nu se poate vinde uşor ca atare pe piaţă, ci numai în amestec cu sulfat de amoniu curat.

Tabela 1

COSTUL MATERIILOR PRIME FOLOSITE LA FABRICAREA UNEI TONE DE CAPROLACTAMĂ PRIN DIFERITE PROCEDEE (ÎN RUBLE NOI/T)

Materii prime	Rb. noi/t	I. Din fenol		II. Din benzen		III. Din ciclohexan		IV. Din toluen	
		kg	rb. noi	kg	rb. noi	kg	rb. noi	kg	rb. noi
Fenol	342	1 150	393	—	—	—	—	—	—
Benzen	100	40	4	1 195	119	40	4	—	—
Ciclohexan	168	—	—	—	—	1 220	206	—	—
Toluen	81	—	—	—	—	—	—	1 160	94
Hidrogen (m^3)	24	1 000	24	1 300	31	—	—	1 300	31
Amoniac	81	1 650	134	1 650	134	1 650	134	1 410	114
Sulf	22	1 100	24	1 100	24	1 100	24	400	9
Acid sulfuric (oleum)	23	1 250	29	1 250	29	1 250	29	2 900	66
Acid azotic (conc.)	110	—	—	—	—	—	—	800	88
Bicarbonat de amoniu	58	1 340	77	1 340	77	1 340	77	—	—
Diverse	—	—	1	—	1	—	1	—	25
Total		7 530	698	7 835	415	6 600	475	7 970	427
Recuperări									
Sulfat de amoniu	30	5 000	150	5 000	150	5 000	150	4 500	135
Acid adipic (impur)	310	—	—	200	62	200	62	—	—
Cost final al materiei prime	—	—	548	—	203	—	263	—	292

(Transformarea din dolari în ruble noi s-a făcut la cursul de 1 $ = 0,90 rb. noi).

Totuşi, cantitatea mare de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus se valorifică destul de bine, şi preţul de cost scade cu 135—150 rb noi/t caprolactamă.

La procedeul pe bază de benzen — anilină (II) şi cel pe bază de ciclohexan (III) rezultă ca subprodus, în afară de sulfat de amoniu, şi acid adipic, care de asemenea contribuie la scăderea preţului de cost cu aproximativ 62 rb/t. Costul acidului adipic este socotit la numai 310 rb/t, fiind impur, dar după purificare el poate ajunge la un preţ de vînzare dublu (600 rb/t).

Costul redus al materiilor prime nu duce neapărat la concluzia că şi caprolactama rezultată este mai ieftină. Alte elemente la fel de hotărîtoare uneori în analiza tehnico-economică sînt: natura procedeului tehnologic folosit, numărul de faze, dificultăţile reacţiilor ce au loc, separarea produselor nedorite, recuperarea diferitelor subproduse, consumul energetic, costul instalaţiilor etc.

Astfel, la procedeul pe bază de fenol, costul materiilor prime şi auxiliare reprezintă — după recuperarea subproduselor — o valoare aproximativ dublă faţă de valoarea obţinută folosind celelalte procedee, şi totuşi este încă procedeul cel mai răspîndit. La aceasta contribuie, desigur, şi siguranţa procedeului, prin rezolvarea dificultăţilor tehnologice.

După costul materiilor prime, cel mai avantajos procedeu ar fi cel pe bază de benzen, dar numărul mare de faze şi dificultăţile tehnologice legate de acestea înlătură acest avantaj şi plasează procedeul în urma celor pe bază de ciclohexan şi toluen.

Procedeele pe bază de ciclohexan au trei direcţii de dezvoltare: prin oxidare, prin nitrare fotochimică şi prin nitrare.

Orice modificare esenţială într-un proces tehnologic, şi în special reducerea de trepte de fabricaţie, poate trece un procedeu înaintea altora. Din acest punct de vedere, procedeele pe bază de ciclohexan sînt în plină dezvoltare, şi realizarea industrială a caprolactamei prin metoda fotochimică în numai două faze aduce, desigur, avantaje noi. De asemenea, nitrarea ciclohexanului, cu diferitele variante de scurtare a procesului, îl face interesant şi economic.

Procedeul care utilizează toluenul este mai nou şi va fi încă supus unor modificări.

Procedeele pe bază de materii prime nearomate sînt şi ele în atenţia tehnologilor pentru realizări de variante mai simple, cu mai puţine faze, care să poată concura cu celelalte procedee.

Cerinţele tot mai mari de caprolactamă din toate ţările au determinat atît o creştere remarcabilă a numărului de procedee şi variante cît şi o extindere rar întîlnită a bazei de materii prime, în plină dezvoltare.

★

La noi în ţară, Uzinele de fire şi fibre sintetice-Săvineşti produc caprolactamă pentru fibrele relon, folosind ca materie primă fenolul. Acesta provenea iniţial de la Combinatul chimic-Făgăraş, unde se obţine din benzen, dar prin începerea producţiei de fenol pe baza procedeului cumen la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti s-a putut asigura această importantă materie primă la un preţ mult mai scăzut. Se realizează astfel indici tehnico-economici mult mai favorabili, care se vor reflecta printr-o eficienţă economică sporită, cu toate consecinţele favorabile ce decurg din aceasta.

Bibliografie

1. Babkin, B. M. Vendalstein şi Cenkim. În: Himiceskie volokna, nr. 4, aprilie 1961, p. 3—9.
2. Lubreaniţki, Minati şi Furman. În: Himiceskaia promîşlennost, nr. 6, iunie 1960, p. 453 — 458; nr. 7, iulie 1960, p. 529—537.
3. Smeikal, K. şi Naumann, H. I. În: Chemische Technik, nr. 3, martie 1961, p. 132—139.
4. *** În: Nitrogen, nr. 13, septembrie 1961, p. 1—12.
5. *** În: Chemical Age, nr. 3, martie 1962.
6. Mătase, C., Drimuş, I. şi Banciu, A. S. În: Analele romîno-sovietice, seria chimie, nr. 1, ianuarie 1961, p. 97—158.
7. *** În: Industria chimică. Caiet selectiv I.D.T., nr. 12, decembrie 1960.
8. *** În: Chemical Eng. News nr. 3, ianuarie 1961.
9. *** În: European Chemical News, nr. 36 (21 sept.) 1962, p. 5.
10. *** În: Chimie et Ind., 87, nr. 3, martie 1962, p. 350.
11. *** În: Noutăţi economice în petrol şi chimie, M.I.P.C. nr. 7, 1960.

PROTECŢIA muncii

Unele măsuri de protecţie la manipularea parationului

Parationul este un insecticid de contact, toxic şi pentru om. De aceea la manipularea lui trebuie luate măsuri speciale de protecţie. Parationul pătrunde în organism atît pe cale cutanată cît şi prin respiraţie sau cale digestivă. Echipamentul de protecţie trebuie să asigure acoperirea pielii pe toată suprafaţa ei, precum şi protejarea căilor respiratorii.

În baza lucrărilor efectuate în cadrul Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C.C.S., s-a ajuns la următoarele concluzii în legătură cu echipamentul de protecţie necesar pentru lucrătorii care manipulează parationul:

— Corpul trebuie ferit de contactul cu soluţiile de paration prin folosirea unui combinezon prevăzut cu o platcă în regiunea umerilor, cu bazon în regiunea genunchilor şi cu un capişon din doc, fixat de combinezon. Utilizarea unui halat din material plastic, conform unor recomandări din literatura de specialitate, nu apare necesară atunci cînd nu există pericolul împroşcării cu cantităţi de soluţie care să treacă prin echipament. Un asemenea halat, care creează condiţii incomode de lucru, mai ales la temperaturi de peste 20°C, apare necesar numai la manipularea unor cantităţi mari de soluţii, situaţie în care poate apărea pericolul udării echipamentului de protecţie cu un jet de soluţie, şi nu cu stropi mici, izolaţi.

— Pentru muncitorii care stropesc soluţii de paration cu ajutorul pompelor de spate, pentru evitarea scurgerii de soluţii de paration pe îmbrăcăminte, se recomandă utilizarea unui şorţ de spate, confecţionat din clorură de polivinil pe suport textil. La prepararea soluţiilor de paration se recomandă folosirea unui şorţ din clorură de polivinil pe suport textil, precum şi mănuşi din clorură de polivinil.

— La manipularea şi aplicarea parationului se recomandă folosirea unei măşti de gaze cu bretele MGB—61, cu cartuşe filtrante racordate direct. Cartuşele vor fi umplute cu tipul de cărbune folosit pentru solvenţii organici şi cu un filtru de carton în cazul în care se prevede utilizarea acestor filtre şi pentru alte operaţii. Asemenea filtre, utilizate timp de trei săptămîni, au asigurat protecţia necesară, fără ca după această perioadă să fie epuizate.

— Ca încălţăminte de protecţie se recomandă folosirea cizmelor de cauciuc.

— Spălarea combinezonului de protecţie trebuie făcută prin fierberea cu o soluţie de săpun şi 2% sodă, de două ori pe săptămînă. Este indicată existenţa unui combinezon de protecţie de rezervă, curat, care să poată fi utilizat imediat în locul celui de lucru în cazul unor impurificări accidentale mai masive.

— Echipamentul impermeabil, respectiv cizmele şi mănuşile, se va spăla zilnic la întreruperea sau terminarea lucrului, cu apă multă şi apoi cu o soluţie de amoniac 5% pentru descompunerea parationului.

— Se recomandă ca depozitarea echipamentului de protecţie să se facă în încăperi bine aerisite, în care obiectele de echipament să se păstreze grupate separat pentru a nu se produce impurificări datorită contactului unor echipamente cu altele.

Documentare

Anorganică

Influenţarea catalitică a schimbului de izotopi între hidrogen şi apă în fază lichidă

Soluţiile apoase de clorură de ruteniu (III), de cianură de cobalt (II) şi de hidroxid de sodiu accelerează catalitic schimbul de izotopi între hidrogen şi apă. La clorura de ruteniu şi la hidroxidul de sodiu viteza de schimb este proporţională cu presiunea parţială a hidrogenului şi a concentraţiei de ioni de hidroxil, pe cînd la clorura de cobalt (II), viteza este aproape independentă de presiunea de hidrogen şi creşte cu concentraţia de cobalt.

02–1–011

Noi compuşi fluoruraţi

Hexafluorofosfatul de potasiu, KPF_6, a fost recomandat să fie folosit ca umplutură pentru discurile de polizor, cu liant din materiale plastice. El poate fi folosit singur sau în combinaţie cu alte umpluturi.

Prin folosirea hexafluorofosfaţilor la reacţia Schiemann, randamentele compuşilor aromatici fluoruraţi pot fi îmbunătăţite.

Monofluorofosfatul de sodiu se întrebuinţează în preparate dentare în vederea evitării cariilor.

Acidul monofluorofosforic, în combinaţie cu zirconiu, poate fi întrebuinţat pentru pelicule de protecţie rezistente pînă la ~ 2 200°C.

Fluorofosfinatul de potasiu, KPO_2F, a fost recomandat ca agent de fluorurare.

Pentafluorura de fosfor, care a fost pusă în comerţ sub formă de gaz comprimat, poate fi folosită drept catalizator, în scopuri similare ca trifluorura de bor.

02–1–012

Folosirea eterului dibutilic pentru prelucrarea combustibilului nuclear epuizat

Folosirea eterului dibutilic la extracţia soluţiilor obţinute la prelucrarea combustibilului nuclear epuizat, în locul tributilfosfatului, prezintă anumite avantaje: se obţine o decontaminare mai perfectă, tendinţa de formare de emulsii este mai redusă, se poate lucra cu un volum mai mic de lichide, şi purificarea fazei organice prin spălare este mai simplă. Un dezavantaj al procedeului îl constituie faptul că se întrebuinţează pentru salifiere azotat de calciu, foarte greu recuperabil.

Eterul dibutilic este stabil din punct de vedere chimic, pe cînd tributilfosfatul se hidrolizează uşor în fosfat mono şi dibutilic în timpul extracţiei în mediu de acid azotic.

02–1–013

Obţinerea sulfitului şi pirosulfitului de sodiu din carbonat de sodiu

S-au obţinut din carbonat de sodiu, în pat fluidizat, cu un amestec de aer şi bioxid de sulf, sulfit şi pirosulfit de sodiu conform reacţiilor:

$$Na_2CO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2;$$
$$Na_2SO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_5.$$

Parametrii care influenţează reacţia sînt: umiditatea carbonatului de sodiu (cel mult 13%); înălţimea patului fluidizat, temperatura gazului (15–57°C), concentraţia de bioxid de sulf în gaze (optimă 7%) şi viteza fluxului de gaze.

S-au obţinut compuşii de SO_2 de 95–97% la început, şi de 10–20% spre sfîrşitul reacţiei.

02–1–014

Perazoturile de bariu şi de calciu

Perazoturile de bariu, B_3N_4, şi de calciu, Ca_3N_4, au fost obţinute prin descompunerea termică blîndă a azidelor respective:

$$3Ba(N_3)_2 \longrightarrow Ba_3N_4 + 7N_2.$$

Reacţia are loc în decalină sau xilen, la fierbere. Perazotura de bariu se prezintă sub formă de pulbere neagră, care se descompune în prezenţa aerului sau a umidităţii; cu apă formează hidroxid de bariu, amoniac şi azot. Prin încălzire, într-o atmosferă inertă, se descompune în azoturâ de bariu, Ba_3N_2, şi azot.

02–1–015

Obţinerea electrolitică a uraniului metalic din oxizi de uraniu

S-a obţinut uraniu metalic pur, utilizabil pentru industria nucleară, din oxizi de uraniu pe cale electrolitică, cu un randament de aproximativ 100%. Electroliza a fost executată la 1 150°C într-un electrolit de fluoruri topite (un amestec de fluorură de bariu, fluorură de magneziu şi tetrafluorură de uraniu). Ca anod se foloseşte un amestec de oxid de uraniu şi carbon, care se consumă în timpul electrolizei, obţinut prin amestecarea hidroxidului de uraniu, UO_2, cu smoală, prin presarea în forme şi arderea masei la circa 1 100°C, pentru carbonizare. Bulgării de amestec de oxid de uraniu şi carbon sînt conţinuţi într-un coş de grafit perforat. Celula de electroliză constă dintr-un creuzet cilindric de grafit, care conţine electrolitul topit şi anodul, servind concomitent drept catod. Creuzetul este introdus într-un tub de cuarţ şi este încălzit prin inducţie, în partea exterioară. S-a mai întrebuinţat şi un alt tip de celulă, fără coş, cu o bară de grafit, pe care a fost fixat un bloc de oxid de uraniu şi carbon.

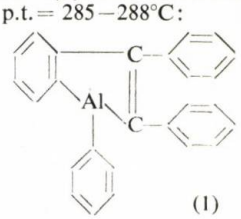
Uraniul metalic rezultat la electroliză se obţine sub formă topită.

02–1–016

Organică

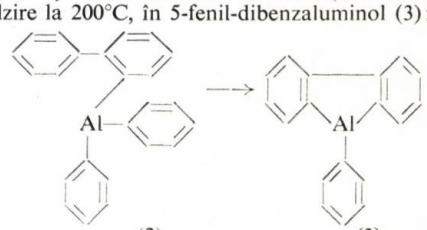
Compuşi heterociclici nesaturaţi cu un heteroatom de aluminiu

Prin reacţia trifenil-aluminiului cu difenil-acetilena la 200°C s-a obţinut compusul 1,2,3-trifenil-benzaluminol (1), o substanţă galbenă cu p.t. = 285–288°C:



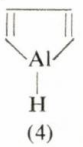
(1)

Compusul *o*-bifenilil-difenil-aluminiu (2), obţinut din *o*-bifenilil-litiu şi clorură de difenil-aluminiu, a fost transformat, prin încălzire la 200°C, în 5-fenil-dibenzaluminol (3):



(2) (3)

Aceşti compuşi sînt derivaţii compusului heterociclic ipotetic denumit aluminol (4):



(4)

02–2–010

Folosirea peroxidului de nichel ca agent de oxidare

Peroxidul de nichel, obţinut din sărurile de nichel în mediu alcalin cu ajutorul hipocloritului de sodiu, transformă alcoolii primari în soluţii apoase alcaline sau în dizolvanţi organici,

ca, de exemplu benzen, eter etilic, eter de petrol, în acizii carboxilici corespunzători.

Se lucrează la temperaturi între 0 şi 70°C, obţinîndu-se randamente de pînă la 90%.

02–2–011

Un nou agent de etinilare

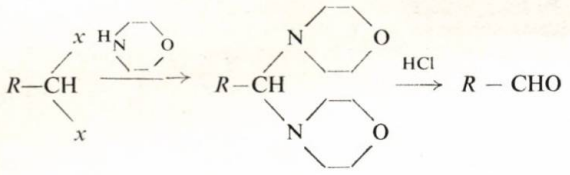
Introducerea grupei etinil, $-CH \equiv CH$, în compuşi organici cu ajutorul acetilenei şi al litiului metalic, dizolvat în amoniac lichefiat, este o operaţie periculoasă, deoarece litiul rămas după evaporarea amoniacului este pirofor.

Prin sintetizarea unui compus complex din acetilură de litiu şi etilendiamină s-a obţinut un nou agent de etinilare, care nu este pirofor, dar care se descompune, fără pericol de inflamaţie, într-o atmosferă umedă, în acetilenă, etilendiamină şi hidroxid de litiu. El reacţionează prin descompunere cu bioxidul de carbon şi cu oxigenul, din care cauză trebuie să fie păstrat într-o atmosferă de gaz inert, de exemplu în argon. Compusul complex se prezintă sub formă de praf fin, de culoare alb-gălbuie.

02–2–012

O sinteză de aldehidă

Compuşii dihalogenaţi geminali pot fi transformaţi în aldehide cu ajutorul bazelor secundare, ca de exemplu morfolina, prin intermediul compuşilor gem-diaminici, care apoi se transformă, cu ajutorul acidului clorhidric, în aldehide. Reacţia are loc conform schemei:



Randamentele în aldehide variază între 60 şi 90%.

02–2–013

Obţinerea hexaclor-ciclopentadienei

Prin clorurarea în două etape a fracţiunii pentanice cu un conţinut de 52–57% *n*-pentan şi 38–43% izopentan, a fost obţinută hexaclor-ciclopentadiena, cu un randament de 65–70% În prima etapă clorurarea are loc în fază lichidă, într-o coloană în echicurent, la circa 100°C, cu catalizator de radicali liberi. Se formează policlorpentane, cu o compoziţie medie $C_5H_{5,6}Cl_{6,4}$. Acestea se supun în continuare clorurării în fază gazoasă, pînă la un conţinut mediu de 9 atomi de clor pe moleculă, urmată de ciclizarea hidrocarburilor clorurate. Reacţia are loc într-un vas de reacţie cu trei zone diferite: prima zonă are temperatura de 200°C, a doua de circa 265°C, iar a treia de circa 450°C. Vasul de reacţie este umplut cu o masă de contact din argilă refractară profilată. Se întrebuinţează 3,5–3,8 moli clor pe o moleculă de policlorpentane. Prin folosirea argilei profilate creşte suprafaţa activă şi se micşorează rezistenţa aparatului contra fluxului de gaze.

02–2–014

Agrochimie

N-oxizii stirilchinolinelor şi proprietăţile lor biologice

N-oxizii substituiţi ai 2-stirilchinolinelor pot fi obţinuţi fie prin condensarea benzaldehidei cu chinaldină şi introducerea ulterioară a substituenţilor, fie prin condensarea *N*-oxizilor substituiţi ai chinaldinei cu benzaldehide substituite.

Introducerea substituenţilor în 2-stirilchinolină este dificilă, deoarece la oxidare cu acid peracetic, în vederea obţinerii *N*-oxidului, are loc o degradare parţială. La halogenare se obţin produse dihalogenate la nivelul atomului de azot. *N*-oxidul chinaldinei şi compuşii disubstituiţi ai acesteia nu pot fi condensaţi cu randamente bune; cei substituiţi în poziţia patru, în special 4-nitrochinaldin-*N*-oxidul, dau randamente bune.

N-oxizii 2-stirilchinolinei au o acţiune fungistatică şi bacteriostatică.

02–7–005

Efectul gradului de măcinare asupra granulării superfosfatului

Granularea superfosfatului triplu, în timpul amonizării, a putut fi realizată în condiţii optime în cazul cînd produsul iniţial a conţinut circa 5–15% particule mari, care trec prin sitele cu 6–20 ochiuri/cm², circa 65–85% particule intermediare, care trec prin sitele de 20–65 ochiuri/cm² şi circa 10–20% material fin divizat, care trece prin site mai mici de 65 ochiuri/cm². O proporţie mai mare de particule mari a avut un efect nefavorabil asupra creşterii granulelor, iar cantităţi mai mari de superfosfat fin divizat au influenţat în mod nefavorabil comportarea granulelor faţă de umiditatea aerului. Un superfosfat triplu cu particule dure, bine conturate, a fost mai uşor de granulat decît unul cu o structură moale şi friabilă.

02–7–006

O sinteză de ierbicide pe bază de acizi propionici cloruraţi

Unii derivaţi cloruraţi ai acidului propionic, şi anume α, α-diclor-propionatul de sodiu (Dalapon) şi α, α, β-triclor-propionatul de sodiu (Omnidel), sînt folosiţi ca ierbicide.

Ambele produse pot fi obţinute din nitril acrilic:

Dalapon:

$$CH_2=CH-CN \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CN \xrightarrow{Cl_2} CH_3CCl_2-CN$$

$$\xrightarrow{\text{saponificare}} CH_3-CCl_2-COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3-CCl_2-COONa$$

Omnidel:

$$CH_2=CH-CN \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CCl_2-CN \xrightarrow{\text{saponificare}} CH_2Cl-CCl_2COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2Cl-CCl_2-COONa$$

02–7–007

Obţinerea polifosfaţilor de amoniu din amoniac şi acid superfosforic

Prin reacţia acidului superfosforic (cu un conţinut de 76% P_2O_5) cu amoniac a fost obţinut la scară-pilot un îngrăşămînt foarte concentrat, alcătuit din ortofosfat şi pirofosfat de amoniu. Produsul cunoscut sub numele de polifosfaţi de amoniu este complet solubil în apă. El poate fi folosit ca îngrăşămînt, fie ca atare, fie în combinaţie cu alţi compuşi, la fabricarea îngrăşămintelor concentrate sau a celor lichide, precum şi ca agent de mascare a impurităţilor metalice (Fe, Al etc.) în îngrăşămintele lichide fabricate din acid fosforic, obţinut pe cale umedă. (Acest adaos împiedică depunerile de fosfaţi care pot cauza astuparea conductelor şi a duzelor de stropire la aplicarea îngrăşămintelor lichide.)

Polifosfaţii de amoniu se obţin prin introducerea directă a amoniacului gazos în acidul superfosforic sub răcire, reacţia fiind foarte exotermă. Reacţia are loc la 180 – 210°C, la presiuni de 3,5–4,2 kg/cm², timp de 30–90 min. Produsul obţinut sub formă de topitură se granulează, folosind concomitent praful recirculat. Agitarea accelerează cristalizarea şi întărirea granulelor de îngrăşămînt.

02–7–008

Analitică

Determinarea clorurilor în produsele petroliere

Metodele folosite în prezent pentru determinarea clorurilor în produsele petroliere sînt greu aplicabile şi nu pot fi folosite la un conţinut redus de cloruri. Din acest motiv s-a elaborat o metodă potenţiometrică, folosind electrozi de argint, respectiv de sticlă. Produsul de analizat se diluează cu un amestec format din 30% alcool izobutilic şi 70% benzen, la care se adaugă cîte 0,6 ml acid azotic la fiecare 100 ml de dizolvant, şi se titrează cu o soluţie 0,01 *n* de azotat de argint în alcool izopropilic. Cu ajutorul acestei metode se pot determina cantităţi sub 50 mg cloruri/l.

02–3–005

Determinarea oxigenului, hidrogenului şi azotului în metale

Proba de analizat se topeşte cu fier bogat în carbon. Gazele degajate se colectează. Hidrogenul se determină prin metoda conductibilităţii termice, oxidul de carbon prin spectroscopie în infraroşu, iar azotul din diferenţă.

Analiza se efectuează într-un aparat special construit în acest scop. Durata analizei este de 2 min.

02—3—006

Determinarea directă a oxigenului în compuşi organici

Oxigenul poate fi determinat direct în compuşi organici prin analiza de activare cu neutroni. Circa 6 g din substanţa de analizat se supun iradierii într-un generator de neutroni de 14 MeV, cu un flux de aproximativ 10^8 neutroni/cm^2. Din oxigen-18 se formează azotul-16, cu o perioadă de înjumătăţire de 7,4 s. Se măsoară intensitatea emiterii razelor γ ale ^{16}N, din care se poate calcula conţinutul de oxigen, proporţia $^{16}O : {}^{18}O$ fiind cunoscută.

02—3—007

Determinarea polimetafosfaţilor, pirofosfaţilor, ortofosfaţilor şi a amestecurilor acestora

Cloranilatul de calciu reacţionează cu polimetafosfaţii, prin formarea sării complexe de polimetafosfat de calciu solubilă în apă şi prin punerea în libertate a acidului cloranilic. Acesta se determină pe cale spectrofotometrică. *p*H-ul optim al reacţiei este 2,9. Ionii care dau compuşi insolubili cu ionii de calciu sau cu acidul cloranilic stînjenesc reacţia.

Acidul ortofosforic poate fi determinat în mod similar cu cloranilatul de lantan sau cu cloranilatul de plumb, într-un amestec de acetonă-apă 1 : 1.

Acidul pirofosforic se determină cu cloranilatul de cadmiu, în mediu alcool-apă, pirofosfatul de cadmiu fiind solubil în acest mediu. Determinarea cantitativă se efectuează de asemenea prin măsurarea densităţii optice a soluţiei.

Acidul pirofosforic poate fi determinat, în prezenţa acidului ortofosforic, prin precipitarea lui cu clorură de cadmiu la *p*H = 3,9 (la care nu precipită acidul ortofosforic). Pirofosfatul de cadmiu se separă de soluţia de ortofosfat de cadmiu, se suspendă într-o soluţie de acetat de sodiu, se descompune cu hidrogen sulfurat, şi din soluţia centrifugată se determină acidul pirofosforic, cu ajutorul cloranilatului de cadmiu. Acidul ortofosforic se determină după eliminarea ionilor de cadmiu cu hidrogen sulfurat, şi după îndepărtarea restului de hidrogen sulfurat prin barbotare cu bioxid de carbon, după metoda descrisă, cu cloranilat de lantan sau de plumb.

La determinarea acidului polimetafosforic în prezenţa acizilor orto şi pirofosforici, se precipită cu cloranilatul de calciu, la *p*H = 2,9, acidul cloranilic, echivalent cu acidul polimetafosforic.

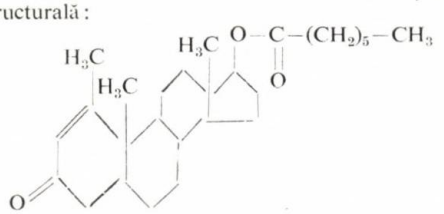
Sensibilitatea metodei de determinare a acizilor fosforici cu ajutorul cloranilaţilor este de 0,05 mg/ml, iar în cazul polimetafosfaţilor, în prezenţa ortofosfaţilor, de 0,15 mg/ml.

02—3—008

Biochimie

Un nou compus steroid anabolic

Noul compus, denumit Primobolan Depot, este din punct de vedere chimic 1-metil-Δ′-androstenolon-enantat, avînd formula structurală:



Acest compus se administrează atunci cînd se cere un anabolism proteinic mărit, sau la hepatite cronice, în convalescenţă după traumatisme, arsuri sau intervenţii chirurgicale. El este de 4—5 ori mai eficient decît propionatul de testosteronă, avînd însă o reacţie androgenică de 10 ori mai mică.

02—5—003

Macromolecule

Un nou produs macromolecular fluorurat

Prin polimerizarea hexafluorpropilenei într-un dizolvant fluorurat, ca de exemplu perfluoro-1,3-dimetil-ciclobutanol, în prezenţa bistrifluormetil-mercaptidei de mercur, care are rol de catalizator, la o presiune de 3 000 at şi la o temperatură de 200—225°C, a fost obţinut compusul polimer, polihexafluor-propilena. Aceasta are proprietăţi mecanice şi elastice similare celor ale politetrafluor-etilenei (Teflon), are un interval de înmuiere de 225—250°C şi este insolubilă în dizolvanţii organici uzuali. Spre deosebire însă de teflon, ea se dizolvă în fluorocarburi. Rezistenţa faţă de agenţii de oxidare este bună.

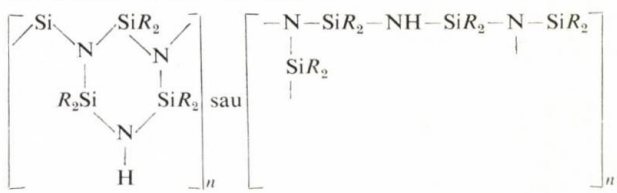
La examinarea structurii prin difracţia cu raze X s-a putut constata că polihexafluor-propilena este amorfă, cu urme de locuri paracristaline.

02—4—005

Polimerizarea ciclosilazanelor

Prin polimerizarea ciclosilazanelor, folosind drept catalizatori acizi halogenuri de amoniu, s-au obţinut compuşi reticulaţi macromoleculari în loc de polimeri liniari. Din hexametil-ciclotrisilazan s-au obţinut, la 190—300°C, în prezenţă de 1—10% bromură de amoniu, circa 27—32% oligomeri distilabili şi 57—67% polimeri înalţi, foarte stabili faţă de alcalii, nestabili la acizi concentraţi şi solubili în dizolvanţi organici polari. Produsul este stabil pînă la 498°C, la o presiune de 2 torr.

Pe baza analizelor şi a comportării chimice, cum şi a spectrelor în infraroşu s-a ajuns la concluzia că aproximativ 2/3 din atomii de azot prezenţi sînt substituiţi la silil. S-au propus următoarele formule structurale:



Atomul de hidrogen iminic liber poate fi metalizat cu butillitiu, în mediu de ligroină, iar compuşii *N*-metalici pot reacţiona mai departe cu halogen-silani.

02—4—006

Obţinerea clorurii de viniliden din gazele reziduale cu un conţinut redus de clorură de vinil

Clorura de viniliden serveşte drept materie primă la fabricarea clorurii de poliviniliden, precum şi a copolimerilor care conţin pe lîngă clorură de poliviniliden şi alţi monomeri, ca, de exemplu, clorură de vinil, nitril acrilic etc.

În procedeul de obţinere a clorurii de viniliden din gazele reziduale ale unei fabrici de clorură de vinil, clorura de vinil (1) se transformă mai întîi în tricloretan (2), iar acesta, prin dehidroclorurare, în clorură de viniliden (3):

$$\underset{(1)}{CH_2{=}CHCl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{(2)}{CH_2Cl{-}CHCl_2} \longrightarrow \underset{(3)}{CH_2{=}CCl_2}\,.$$

Gazele cu un conţinut sub 10% clorură de vinil nu pot fi prelucrate în mod rentabil în tricloretan, în fază lichidă.

Clorurarea în fază gazoasă poate fi efectuată însă în prezenţa cărbunelui activat, cu randamente bune, cu o viteză de reacţie satisfăcătoare la temperatura de circa 150°C, folosind gaze reziduale cu un conţinut redus în clorură de vinil (2 ~ 4%). Acest mod de lucru însă nu este adecvat pentru prelucrarea gazelor cu un conţinut mai mare de clorură de vinil, din cauza căldurii de reacţie foarte mari care se degajă la folosirea cărbunelui activat drept catalizator.

Într-o instalaţie-pilot s-a obţinut tricloretan cu un randament de 90%, prelucrînd gaze reziduale cu un conţinut de 5% clorură de vinil, folosind un exces de 10% clor.

Tricloretanul a fost transformat în clorură de viniliden într-o autoclavă, prin dehidroclorurare, cu ajutorul hidroxidului de sodiu.

02—4—007

Noutăți tehnico științifice

Extinderea utilizării metilpirolidonei ca solvent industrial, ca agent de dispersie a pigmenților, ca mediu de reacție, precum și ca agenți de purificare și de extracție a unor componenți greu de separat din amestecurile în care se găsesc a determinat în ultimii ani fabricarea acestui produs în cantități din ce în ce mai mari.

Fabricarea metilpirolidonei comportă următoarele faze principale:

— prepararea butirolactonei prin dehidrogenarea butandiolului;

— prepararea pirolidonei din butirolactonă și amoniac;

— substituirea hidrogenului de la azot cu o grupă metil.

Prepararea butirolactonei se poate realiza atît în fază lichidă cît și în fază de vapori. Pentru dehidrogenarea butandiolului în fază lichidă, reactorul, avînd o lungime de 6 m și un diametru de 0,5 m, conține 50 de tuburi, avînd fiecare un diametru de 30 mm, care sînt umplute cu catalizatori. Capacitatea reactorului este de 450 l catalizator, operația de dehidrogenare decurgînd la presiunea atmosferică. Drept catalizator se folosește cuprul activat cu crom depus pe granule de silicagel de 2—3 mm. Activarea catalizatorului după încărcarea acestuia în reactor se face cu ajutorul unui curent de hidrogen la presiunea atmosferică. Durata catalizatorului este de două pînă la patru săptămîni, după care catalizatorul nu mai poate fi regenerat. Pentru fabricarea butirolactonei, butandiolul de 99%, în stare topită, la 40°C, se introduce în reactor cu un debit de 60—80 l/h. Temperatura reactorului la partea inferioară este de 200°C, iar la partea superioară de 160°C. Din produsele de reacție răcite se separă faza lichidă, care conține 90—92% butirolactonă, 1—2% tetrahidrofuran și 3—5% apă. Randamentul reacției de dehidrogenare este de circa 90%.

Dehidrogenarea butandiolului în fază de vapori are loc într-un reactor de fontă cu un volum de 3 m³, avînd un diametru de 1,5 m. Reacția are loc la presiunea atmosferică. Catalizatorul se prepară într-un malaxor în care se introduc 450 l granule de piatră ponce de 18—20 mm, 30 kg carbonat bazic de cupru, 16 kg soluție de silicat de sodiu 30% și 30 kg de apă distilată. Catalizatorul astfel preparat este introdus în reactor, unde masa este încălzită cu ajutorul unui curent de azot pînă la 100°C și apoi cu un curent de hidrogen pînă la 200°C. Durata de utilizare a unei șarje de catalizator este de circa doi ani, perioadă în care el se regenerează la fiecare 4—8 luni prin simplă oxidare cu aer la 200—300°C, pe măsură ce conținutul în tetrahidrofuran în produsul finit crește peste 5%. Dehidrogenarea butandiolului în fază de vapori are loc prin amestecarea acestuia cu un curent de hidrogen, preîncălzirea amestecului și trecerea lui prin reactorul încălzit la temperatura de 230—250°C. Din produsele condensate rezultate din reactor, butirolactona se purifică prin distilare în vid la 4 mm, presiune la care produsul distilă la 65°C, rezultînd cu o puritate de 99%.

Pirolidona se obține din butirolactonă cu amoniac în proces discontinuu sau continuu. În cazul procesului discontinuu, butirolactona și amoniacul anhidru în raport molar 1 : 1,25 sînt încălzite într-o autoclavă de oțel cu capacitatea de 1,70 m³, prevăzută cu agitator, timp de opt ore, la 230°C. Presiunea atinsă inițial de 40 at scade progresiv pînă la 20 at, pe măsură ce reacția se desfășoară. Pirolidona obținută este purificată prin distilare în vid. Randamentul față de butirolactonă este de 89%. În proces continuu, cei doi reactanți răciți la —15°C sînt amestecați într-un raport de 10 l butirolactonă la 4,5 l amoniac anhidru. Reacția care are loc cu formarea de γ-hidroxibutiramidă ridică temperatura la 40°C, temperatură care este suficientă pentru a menține amida în stare topită. Presiunea masei de reacție atinge în aceste condiții 8—10 at. Amestecul este introdus cu ajutorul unei pompe dozatoare într-un preîncălzitor de 4 m lungime, cu diametrul interior de 10 mm, încălzit la 180°C cu ajutorul aburului. Din preîncălzitor amestecul de reacție este introdus într-un reactor orizontal cu un volum de 17 l, prevăzut cu agitator. Dispozitivul de evacuare al reactorului este astfel conceput încît nu permite umplerea reactorului decît pînă la jumătate din volumul său. Masa de reacție este încălzită pînă la 250°C și trimisă într-un alt reactor cilindric vertical, cu o capacitate de 10 l, în care are loc desăvîrșirea reacției. Presiunea de lucru este de 80—90 at. Din reactorul vertical, masa de reacție este trimisă continuu într-un vas de detentă, pentru separarea amoniacului nereacționat.

Pentru trecerea pirolidonei în derivatul metilat la azot, aceasta se tratează cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu în acetonă, sodiupirolidona rezultată fiind tratată cu o halogenură de alchil, în cazul de față cu clorură de metil.

Din butirolactonă se poate obține direct metilpirolidona, prin tratarea acesteia cu metilamina.

Butandiolul necesar obținerii pirolidonei se poate realiza pornind de la acetilenă și formaldehidă, procedeu ce a fost industrializat cu toate pericolele pe care le prezintă lucrul cu acetilenă sub presiune. Metilpirolidona prezintă următoarele proprietăți, care au determinat creșterea simțitoare a capacității de producție:

— este un excelent solvent pentru acetatul și policlorura de vinil, pentru polistiren, nylon, poliesteri, poliamide aromatice, rășini poliacrilice, derivați celulozici, copolimeri ai uretanului, policarbonați și hidrocarburi fluorurate;

— este un solvent selectiv pentru acetilenă, dizolvînd 39 l C_2H_2/l, fapt pentru care este folosit la separarea acestuia de omologii superiori și de bioxidul de carbon;

— este un solvent selectiv pentru separarea diolefinelor de monoolefine și de hidrocarburi parafinice, așa încît poate fi folosit la separarea butanilor de butene și a acestora de butadienă;

— fiind un solvent neapos, este folosit ca mediu de reacție la prepararea detergenților pe bază de zahăr;

— nu este inflamabil, corosiv sau toxic.

Dintre utilizările mai importante în afara celor rezultate din însești proprietățile metilpirolidonei, sînt de semnalat:

— separarea hidrocarburilor aromatice dintr-un amestec de hidrocarburi ce conțin pînă la 25% fracțiuni aromatice prin extracție cu metilpirolidonă conținînd 5% apă;

— introducerea metilpirolidonei în proporție de 0,5% în benzină auto împiedică cristalizarea urmelor de apă din benzină și înfundarea carburatoarelor cu cristale de gheață, în timpul iernii. Temperatura de congelare a apei în benzină în prezența acestor mici cantități de metilpirolidonă coboară pînă la —22°C;

— folosirea metilpirolidonei în filarea pe cale umedă a fibrelor acrilice;

— folosirea metilpirolidonei ca solvent pentru insecticide aplicate direct pe corp sau pe îmbrăcăminte;

— folosirea metilpirolidonei în fabricarea carbonatului și bicarbonatului de potasiu.

Pentru îmbunătăţirea activităţii catalizatorilor în instalaţiile de cracare s-a elaborat o nouă metodă, care împiedică depunerea cocsului peste catalizatori şi prezintă următoarele avantaje:

— creşterea capacităţii de producţie a instalaţiilor de cracare catalitică existente cu circa 20%;

— obţinerea unor produse de cracare cu o valoare comercială mai mare, pornind de la materii prime petroliere dintre cele mai variate, cu excepţia bitumului;

— reducerea cheltuielilor de exploatare prin reducerea consumului de catalizator şi a volumului de catalizator folosit pentru o producţie dată.

Metoda de regenerare a catalizatorului de cracare constă în trecerea acestora, după ce sînt scoşi din instalaţie şi răciţi, într-un reactor în care sînt amestecaţi cu o răşină schimbătoare de ioni şi cu apă distilată, pînă se obţine o pastă. În timpul amestecului, răşina extrage ionii metalici de pe suprafaţa catalizatorului. După ieşirea din reactor, masa este trecută într-un separator, din care se recuperează catalizatorul, care este apoi uscat şi reintrodus în instalaţia de cracare. Răşina schimbătoare de ioni este regenerată după procedeele obişnuite şi refolosită la o nouă purificare. Prin acest procedeu de purificare, catalizatorii sînt lipsiţi de impurităţile metalice care favorizează formarea gazelor şi a cocsului. Acest procedeu se aplică la regenerarea catalizatorilor de cracare pe bază de alumină şi de silice.

★

Pentru obţinerea acidului cianhidric din metan şi amoniac în absenţa aerului este necesară realizarea unei temperaturi de 1 100—1 200°C. Întrucît reacţia de formare a acidului chianhidric este puternic endotermă, căldura necesară se asigură cu ajutorul gazelor de ardere. Reactorul constă din fascicule de tuburi de alumină, avînd 2 m lungime şi 15 mm diametru interior. Fiecare fascicul conţine 13 tuburi aşezate în cîte un compartiment al cuptorului, cuptorul avînd în total opt compartimente. Gazele de reacţie rezultate din fiecare fascicul sînt răcite puternic foarte repede la o temperatură de sub 300°C. Tuburile de alumină prin care trece amestecul de amoniac şi metan sînt căptuşite pe peretele interior cu un catalizator care nu necesită o regenerare periodică. Catalizatorul conţine circa 70% platină. Un reactor conţinînd opt compartimente, avînd fiecare un fascicul cu 13 tuburi de alumină, are o capacitate de producţie de 50 t acid cianhidric lunar, cu un randament de 87—90% faţă de metan, respectiv de 82—85% faţă de amoniac. Aproximativ 10% din cantitatea de amoniac consumat este recuperată în final sub formă de sulfat de amoniu, prin spălarea gazelor nereacţionate cu o soluţie de acid sulfuric. Acidul cianhidric obţinut prin acest procedeu rezultă fie sub forma unei soluţii apoase, fie direct sub formă de gaz şi este utilizat ca atare la fabricarea diverselor cianuri. În comparaţie cu vechiul procedeu de obţinere a acidului cianhidric din amoniac, metan şi aer, noul procedeu are un consum specific de metan de aproape trei ori mai mic.

★

Acidul glutamic, fără a înceta de a mai fi utilizat în terapeutică, este folosit în cantităţi din ce în ce mai mari în industria alimentară, ca atare sau ca sare monosodică, pentru a îmbunătăţi aroma anumitor alimente semipreparate, ca legumele deshidratate, conservele etc. În acest scop, an de an se creează noi capacităţi de producţie. Recent a fost pusă în funcţiune o nouă instalaţie cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an, care va permite realizarea glutamatului monosodic la un preţ de cost acceptabil, ţinînd seamă de scăderile importante de preţ care au apărut pe piaţa mondială în ultimii ani. Instalaţia menţionată va produce acid glutamic prin biosinteză cu ajutorul unui nou microorganism izolat în urma unor cercetări laborioase. Ca mediu de cultură se foloseşte amidonul de grîu. În S.U.A., o serie de încercări de obţinere a acidului glutamic prin extracţie au trecut în ultimul timp la aplicarea procedeului fermentativ, pentru a putea face faţă concurenţei japoneze, care oferă acid glutamic de sinteză pornind de la nitril acrilic. Noul procedeu de biosinteză la capacitatea menţionată pare să ducă la un preţ de cost al glutamatului monosodic inferior preţului de cost al procedeului de sinteză.

La mijlocul acestui an va fi pusă în funcţiune o instalaţie de izomerizare în fază lichidă a *n*-pentanului în *i*-pentan. Randamentul de conversie, care va fi probabil obţinut, este de 75%, faţă de 55% cît se obţine în alte instalaţii de izomerizare în funcţiune. Acest spor de randament este atribuit folosirii unui nou tip de reactor, dotat cu un dispozitiv de agitare, în care pentanul este pus în contact cu o soluţie de clorură de aluminiu în clorură de stibiu topită.

★

S-a pus recent la punct un nou catalizator de cracare, care permite creşterea randamentelor în benzină cu 5—10%. Catalizatorii folosiţi pînă acum în aceste procese sînt pe bază de silice şi de alumină. Noul catalizator conţine probabil şi un pămînt rar, probabil un compus al ceriului.

★

Punerea în funcţiune a unei instalaţii de fabricare a benzenului prin hidrodezalchilarea termică a toluenului constituie prima aplicare industrială a acestui nou procedeu. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de circa 120 000 t/an. Procedeul de dehidrodezalchilare termică este mult mai simplu decît cel de transformare catalitică a toluenului în benzen. Noul procedeu permite dezalchilarea unor materii prime aromatice foarte greu de prelucrat prin metodele existente, iar principalul avantaj constă în faptul că nu se formează cocs pe catalizator. Primele încercări au dovedit că la o singură trecere a toluenului se obţine un grad de conversie de 75% în benzen.

★

Un procedeu economic de fabricare a carbamatului de metil va fi în scurt timp industrializat. El constă din reacţia dintre alcoolul metilic şi uree. Dificultăţile ivite la evacuarea produselor de reacţie din reactor datorită obturării orificiilor de evacuare de către produsele de condensare rezultate au fost evitate prin modificarea temperaturilor de lucru.

★

Pentru fabricarea anhidridei maleice s-a pus la punct un procedeu mai economic decît cele folosite pînă acum şi care aveau la bază benzen sau naftalină. Noul procedeu are la bază etilenă, care este transformată în alcool etilic şi apoi în acetaldehidă. Aceasta este trecută prin condensare în aldehidă crotonică, care este supusă unei oxidări catalitice. Drept catalizator se foloseşte pentoxidul de vanadiu. La o parte aldehidă crotonică se introduc şapte părţi vapori de apă. Ca agent de oxidare se foloseşte aerul. Temperatura de lucru este de 345—350°C, iar durata de contact 0,5 s. La o singură trecere randamentul în anhidridă maleică este de 50 V. Prin reciclarea acidului crotonic obţinut ca subprodus, randamentul global atinge însă 80%.

★

Pentru fabricarea acidului sulfuric din ghips s-a pus la punct un nou procedeu mai economic. Noul procedeu constă în obţinerea bioxidului de sulf din ghips sau din anhidrit măcinat pînă la granule de 6 mm, prin calcinarea acestora cu ajutorul gazului natural, în prezenţa unei cantităţi limitate de aer. Gazele calde conţinînd hidrogen şi oxid de carbon reacţionează ca reductoare. Prin calcinare rezultă oxid de calciu, care este utilizabil, şi bioxid de sulf, care este trecut în acid sulfuric prin procedeele clasice.

★

Un nou tip de îngrăşămînt agricol care pe loturi experimentale a dat rezultate interesante se prepară prin tratarea pulberilor de cărbuni cu acid azotic şi amoniac. Deocamdată, procedeul se aplică într-o instalaţie semiindustrială, cu o capacitate de producţie de 2 400 t/an. Produsul obţinut se prezintă sub forma unei pulberi cenuşii-brune, uşor solubil, conţinînd peste 60% din greutate săruri ale acidului nitrohumic, cu 8% azot asimilabil, 10% apă, 10% cenuşă şi 14% diverse substanţe organice.

Recenzii

V. A. HITUN

Contoare pentru radiaţii nucleare şi dispozitive de numărat. *Din colecţia Tehnica nouă, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.*

Dezvoltarea uimitoare a fizicii nucleare în ultimele două decenii a impus oamenilor de ştiinţă să se ocupe în mod special şi de aparatura necesară detectării şi măsurării radiaţiilor nucleare. Lucrarea care este tradusă din limba rusă, după originalul apărut în 1959, se ocupă de contoarele cu descărcare în gaze şi procesele fizice ce au loc în acest caz, de contoarele cu scintilaţie şi de dispozitivele de numărat (numărătoare electronice).

Cele mai cunoscute şi mai de mult utilizate, contoarele cu descărcare în gaze, sînt descrise pe larg, expunîndu-se diferite camere de ionizare, şi anume: camere cu « fereastră » pentru particule α, cele pentru radiaţii β şi camerele folosite pentru radiaţii γ de mică şi de mare energie (camere cu gaze sub presiune). De asemenea sînt descrise stilodozimetrele de fabricaţie sovietică arătîndu-se că, datorită fenomenului de amplificare în gaz, sensibilitatea lor este mult mai mare decît cea a camerelor de ionizare. Contoarele proporţionale şi contoarele Geiger-Müller sînt prezentate comparativ, arătîndu-se în continuare metodele de stingere a descărcării continue, şi anume: *a)* utilizarea schemelor electronice de extincţie (contoare fără autoextincţie) şi *b)* umplerea contoarelor cu amestecuri speciale de gaze, care să producă automat stingerea (contoare cu autoextincţie). Tipurile de contoare cu descărcare în gaze şi parametrii contoarelor: viteza maximă de numărare sau puterea de rezoluţie, eficacitatea şi caracteristica de numărare sînt prezentate amănunţit într-un capitol separat.

Contoarele fără descărcare în gaze, cu cristal, de două tipuri (contoare care funcţionează cu fotorezistenţe şi cele care funcţionează ca diode), sînt descrise pe scurt, arătîndu-se calităţile principale ale acestor contoare cu cristal: *a)* posibilitatea de înregistrare cu contoare de dimensiuni reduse a radiaţiilor dure; *b)* vitezele mari de numărare (pînă la 10^6 impulsuri pe secundă); *c)* proporţionalitatea dintre amplitudinea impulsului şi energia particulelor.

Contoarele cu scintilaţie prezintă o serie de calităţi care au asigurat rapida lor introducere în tehnică: *a)* sensibilitate înaltă pentru toate tipurile de radiaţii nucleare (inclusiv radiaţii γ); *b)* putere de rezoluţie mare (pînă la 10^9s); *c)* capacitate de a deosebi particulele după energia lor şi de a măsura aceste energii. Aceste contoare întrunesc atît calităţile contorului Geiger-Müller cît şi cele ale contorului proporţional, avînd o eficacitate şi o putere de rezoluţie mare.

Autorul se ocupă şi de dispozitivele de numărat (a impulsurilor electrice) care se întîlnesc în diverse domenii ale tehnicii, menţionînd adaptarea lor în cazul contoarelor pentru radiaţiile nucleare. Sînt prezentate diverse scheme de numărat: numărarea binară, numărarea în decade etc. Descrierea principiului de funcţionare a unor dispozitive ionice şi electronice speciale pentru numărarea impulsurilor care au apărut recent — decatronul şi trohotronul — încheie această parte finală a lucrării.

Cartea prezintă interes pentru un cerc larg de cititori care se interesează de posibilitatea utilizării contoarelor pentru radiaţii nucleare în tehnică, precum şi pentru specialiştii din acest domeniu.

I. IŢICOVICI

Rentabilitatea şi căile ei de creştere în întreprinderile industriale. *Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1962.*

Lucrarea îşi propune să contribuie la cunoaşterea problemelor principale legate de sarcina ridicării permanente a rentabilităţii întreprinderilor, astfel ca un număr cît mai mare de oameni ai muncii, însuşindu-şi cunoştinţele necesare, să poată participa activ la îndeplinirea acestei importante sarcini.

Autorul expune natura rentabilităţii în economia socialistă, analizînd problemele legate de aceasta pe baza legilor economice ale socialismului şi arată că creşterea continuă a rentabilităţii producţiei este inseparabil legată de aplicarea consecventă a gospodăririi socialiste în întreprinderi.

În continuare lucrarea se ocupă de acumulările băneşti pe care le realizează întreprinderile sub formă de beneficiu şi care pot creşte fie prin sporirea volumului producţiei, fie prin reducerea preţului de cost al unităţii de produs. Se analizează deosebirea calitativă între aceste două căi de sporire a volumului acumulărilor băneşti, prima oglindind dezvoltarea activităţii întreprinderii, iar a doua exprimînd îmbunătăţirile intervenite în calitatea activităţii întreprinderii. Principala cale de creştere a rentabilităţii întreprinderilor fiind reducerea sistematică a preţului de cost al produselor, autorul dezvoltă problemele legate de aceasta. Căile principale pentru reducerea preţului de cost: economisirea cheltuielilor de materiale, creşterea productivităţii muncii, folosirea raţională şi cît mai deplină a capacităţilor de producţie şi practicarea riguroasă a regimurilor de economii sînt analizate pe larg, şi numeroasele exemple date de la diferite întreprinderi din ţară aparţinînd diferitelor ramuri industriale sînt foarte utile pentru a ilustra modul în care se poate realiza reducerea preţului de cost.

Cartea cuprinzînd şi alte aspecte legate de rentabilitatea întreprinderilor industriale — accelerarea vitezei de rotaţie a mijloacelor circulante, planificarea beneficiului şi a rentabilităţii şi folosirea beneficiilor întreprinderilor industriale etc. — este de un real folos celor care lucrează în acest domeniu, cadrelor de conducere din întreprinderi, precum şi activiştilor de partid şi din organizaţii sindicale, ca şi unor cercuri largi de oameni ai muncii din întreprinderi.

I. HALMAGHI şi A. ZAHARESCU

Tehnologia chimică organică. *Bucureşti, Editura de stat didactică şi pedagogică, 1962, 310 p.*

Lucrarea, care este un manual pentru şcolile tehnice, cuprinde atît operaţii specifice tehnologiei organice (sulfonarea, oxidarea, halogenarea, nitrarea etc.) cît şi tehnologiile care fac parte din acest domeniu: chimizarea cărbunilor de pămînt, a ţiţeiului, a gazului metan, materiale plastice şi cauciucuri, medicamente şi coloranţi etc. Tehnologiile, precum şi operaţiile sînt prezentate sub o formă descriptivă, indicîndu-se principiile şi schemele acestora.

Lucrarea, care este de nivel mediu, poate fi folosită pentru informare orientativă în domeniul tehnologiilor organice.

V. ARMEANU, EL. BUCURENCIU şi GH. VLĂNŢOIU

Chimia analitică. *Bucureşti, Editura de stat didactică şi pedagogică, 1962, 401 p.*

Cartea, care este întocmită pentru şcolile tehnice, deşi cuprinde unele capitole descriptive consacrate aparaturii de laborator, prezintă alte capitole în care metodele de analiză sînt expuse la un nivel superior, ceea ce determină să fie mult lărgit cercul celor interesaţi să o consulte. Lucrarea de nivel mediu-superior poate fi de un real folos şi studenţilor din facultăţile al căror specific este altul decît chimia, dar în care se studiază chimia analitică.

Autorii au căutat să dea în partea I a cărţii noţiunile de bază atît cele teoretice cît şi cele practice, necesare celor care-şi încep activitatea într-un laborator de analize chimice. Insistînd asupra soluţiilor, se prezintă mai pe larg factorii care influenţează solubilitatea, modul de preparare a anumitor soluţii, proprietăţile soluţiilor, disociaţia electrolitică. Un loc important este consacrat cineticii reacţiilor chimice, factorilor care influenţează echilibrul chimic, expunîndu-se amănunţit reacţiile redox, cele cu formare de precipitate şi cele cu formare de combinaţii complexe.

Descrierea aparaturii de laborator, însoţită de numeroase figuri şi care ocupă un spaţiu deosebit de mare, este prezentată la un alt nivel decît materialul expus în partea a II-a a cărţii, consacrată analizei calitative.

Analiza cationilor este prezentată foarte amănunţit, arătîndu-se pentru fiecare cation în parte reacţiile specifice pe cale uscată şi reacţiile pe cale umedă pentru identificarea acestora, precum şi reactivii specifici. După o sumară expunere a celor cinci grupe analitice, se prezintă pe larg fiecare grupă analitică, arătîndu-se la început proprietăţile caracteristice comune, reacţiile specifice pentru fiecare cation din grupa respectivă, precum şi identificarea şi separarea elementelor din grupă în cazul prezenţei lor simultane. La fiecare grupă analitică este foarte binevenită schema de separare a cationilor respectivi, care este dată separat. Trebuie menţionat că sînt redate reacţiile ce au loc cu fiecare reactiv, indicîndu-se proprietăţile specifice fizice şi chimice ale compuşilor rezultaţi. Autorii s-au orientat just, precizînd la fiecare element căile moderne de analiză calitativă, analiza semimicro, analiza în

picătură cu examinarea la microscop a compușilor cristalini rezultați din reacție (în toate cazurile indicîndu-se forma și culoarea cristalelor). Toate acestea determină ca partea din lucrare consacrată analizei calitative și care este la un nivel superior să poată fi bine folosită pentru lucrări de laborator în institutele de învățămînt superior.

Analiza calitativă a anionilor este prezentată mai sumar decît cea a cationilor, fiind arătate și aici reacțiile specifice fiecărui anion. Analiza sistematică a unui amestec de cationi și anioni (pe cale uscată și umedă) completează această parte a lucrării, în care este prezentată informativ și analiza calitativă organică.

Analiza cantitativă nu este prezentată tot așa pe larg ca și cea calitativă, după indicarea modului de utilizare a balanțelor analitice expunîndu-se doar cîteva determinări «clasice» de analiză gravimetrică. Ca o latură pozitivă a lucrării se poate semnala trecerea în revistă a reactivilor organici folosiți în metodele moderne de analiză cantitativă.

O revenire la nivelul de prezentare a analizei calitative o reprezintă partea consacrată analizei volumetrice. Sînt arătate pe larg analizele volumetrice prin reacții de neutralizare și indicatorii de culoare, prezentîndu-se o listă destul de completă a acestora și domeniile de viraj, precum și cîteva exemple de analize întîlnite în practica industrială. Este bine prezentată și analiza volumetrică prin reacții redox, expunîndu-se grupele principale ale acestei analize, manganometria, iodometria, bicromatometria, pentru fiecare caz indicîndu-se modul de preparare a soluțiilor și modul de desfășurare a analizelor. Totuși, analiza complexometrică este prezentată foarte sumar, deși această metodă de analiză modernă este introdusă curent în tehnică.

Ultima parte a cărții este consacrată metodelor fizico-chimice de analiză cantitativă, în care sînt prezentate metodele electrochimice, cele optice și cromatografia. Vastitatea și diversitatea materialului din acest domeniu justifică numai în parte modul în care autorii au prezentat această parte a lucrării, care se referă tocmai la metodele noi, moderne de analiză cantitativă. Se indică principiul metodei (și noțiunile necesare legate de aceasta) și se descrie aparatura, dîndu-se rareori cîte un exemplu de determinare. Sub această formă sînt prezentate metodele electrogravimetrice și conductometrice, analiza potențiometrică și polarografică, metodele colorimetrice. Celelalte metode de analiză: nefelometria, refractometria, polarimetria, cromatografia și analiza spectrografică sînt date numai informativ, deși fiecare dintre acestea sînt curent aplicate în laboratoarele noastre din industrie.

A. K. JAVRUHINA

Succesele chimiei nucleare (traducere din limba rusă) *București, Editura științifică, 1962, 144 p.*

Deși chimia nucleară este o ramură relativ nouă a chimiei — bazele ei reale datînd de la descoperirea radioactivității, deci de circa 50 de ani — cunoștințele despre transformarea elementelor capătă din ce în ce mai mare importanță practică prin aplicațiile numărului crescînd de izotopi radioactivi în diferite domenii ale științei, în industrie, medicină și agricultură. Studiul reacțiilor nucleare care se produc în soare și stele a arătat că aceste reacții formează sursa lor de energie din care cauză cercetarea lor prezintă un interes deosebit pentru astrofizică. Posibilitatea de a realiza în laborator diferite reacții nucleare permite să se abordeze direct problema originii elementelor chimice, care pînă astăzi se rezolva doar teoretic.

Cartea lui A. K. Javruhina ne prezintă într-o formă relativ succintă cele mai importante probleme ale chimiei nucleare.

Înainte de a trece la descrierea particularităților caracteristice ale reacțiilor nucleare, autorul se oprește asupra momentelor principale din istoria chimiei nucleare. După prezentarea cunoștințelor despre transformarea nucleelor atomice, în legătură cu dezvoltarea științei structurii materiei, el face o descriere a caracteristicii generale a proceselor nucleare — dezintegrarea radioactivă și reacțiile nucleare — și analizează pe scurt modelele fundamentale ale nucleelor atomice și concepțiile actuale asupra forțelor nucleare.

Un alt capitol este consacrat metodelor chimice nucleare, acordîndu-se o atenție deosebită descrierii metodei radiochimice, al cărei rol în studiul transformărilor nucleare este bine cunoscut. De asemenea, s-a acordat atenție și metodelor radiometrice, β-, α- și γ-spectroscopiei metodelor de scintilație și metodelor plăcilor fotografice cu strat gros de emulsie. Particularitățile reacțiilor nucleare care se desfășoară sub acțiunea particulelor lente formează obiectul unui capitol aparte ce cuprinde și caracteristicile procesului de fisiune a nucleelor elementelor grele sub acțiunea unor asemenea particule.

În capitolul consacrat transformărilor nucleare sub acțiunea particulelor cu energii mari, căruia i s-a dat o dezvoltare mai mare ținînd seamă de deosebita varietate a proceselor și a produselor reacțiilor nucleare, se analizează și influența pe care o au natura particulelor incidente și energia lor asupra reacțiilor nucleare produse.

Urmează descrierea reacțiilor nucleare din interiorul soarelui, al stelelor și din spațiul cosmic, cum și a proceselor nucleare din scoarța terestră, capitol deosebit de interesant ținînd seamă că studiul reacțiilor nucleare în natură, deși încă la început, deschide căi pentru rezolvarea multor probleme științifice importante.

Finalul lucrării este consacrat prezentării domeniilor de aplicare practică a principalelor realizări ale chimiei nucleare, vorbindu-se mai pe larg despre reacțiile nucleare prin care se obțin izotopii elementelor transuraniene și despre problemele energeticii nucleare. De asemenea se abordează problema sistematizării izotopilor radioactivi și stabili.

Prin conținutul bogat în probleme, prezentată într-o formă clară și succintă, lucrarea «Succesele chimiei nucleare» poate completa și împrospăta cunoștințele unui număr mare de cititori interesați în această problemă.

W. SCHRADER

Prelucrarea și sudarea materialelor plastice. Traducere din limba germană (după ediția V). *București, Editura tehnică, 1962, 505 p.*

Traducerea cărții lui W. Schrader în limbile rusă, polonă, cehă și ungară reprezintă o bună carte de vizită, care justifică hotărîrea Editurii tehnice de a o traduce și în limba romînă. Cartea este prezentată sub o formă aparte, și anume cu întrebări și răspunsuri categorisite pe capitole principale, legate de tehnologia, proprietățile și mai ales de prelucrarea materialelor plastice. Sub această formă cartea apare ca un chestionar care cuprinde nenumăratele și diversele probleme ce le ridică cei ce lucrează în practică cu materiale plastice și cărora autorul le dă răspunsurile. Deoarece policlorura de vinil reprezintă materialul plastic fabricat în cea mai mare cantitate pe scară mondială, autorul o tratează mai pe larg. Multe dintre răspunsurile date la prelucrarea PCV sînt valabile (eventual cu mici modificări) și pentru celelalte materiale plastice. Expunerea mai restrînsă a problemelor legate de prelucrarea polietenei, polimetacrilatului și poliamidelor este justificată de autor prin evitarea repetărilor față de cele expuse pentru PCV. Unele dintre răspunsurile date de autor cuprind rezultatele obținute în practică de diverse întreprinderi de specialitate și omologate de forurile competente, ceea ce determină să crească mult utilitatea practică a acestei lucrări.

Autorul prezintă sumar obținerea PCV și formele sub care se livrează, precum și diferite alte materiale plastice cu denumirile lor comerciale, insistînd asupra proprietăților policlorurii de vinil. După prelucrarea mecanică a PCV — care este descrisă amănunțit, indicîndu-se detaliat la fiecare operație modul de lucru: tăierea, găurirea, strunjirea, șlefuirea etc. — este prezentată formarea PCV fără așchiere, la cald, indicîndu-se metodele folosite în practică, precum și importanța respectării normelor stabilite pentru aceste prelucrări. Îndoirea și presarea obiectelor de PCV dură (țevi, foi etc.), în ultimul caz cu utilizarea vidului, sînt tratate separat.

Sudarea PCV ocupă 1/5 din lucrare, fiind expuse metodele de sudare aplicate în practică, aparatele folosite în diverse cazuri, influența diverșilor factori asupra calității sudurii și modul de preîntîmpinare a defectelor la sudură, rezistențele sudurii etc., dîndu-se cele mai mici amănunte pentru fiecare operație, inclusiv cele ce preced și succed operația de sudură. Lipirea PCV cu ajutorul adezivilor și condițiile necesare reușitei operației sînt descrise în continuare, cu lux de amănunte. Modul în care este prezentat materialul nu este la un nivel scăzut, rostul tuturor detaliilor arătate fiind acela de a îndruma și ajuta direct atît pe cei ce execută aceste operații în uzine sau pe șantiere, cît și personalul de conducere tehnică a acestor lucrări și membrii corpului didactic din școlile de specialitate.

La prezentarea montării conductelor de PCV și a multiplelor și diverselor probleme legate de aceasta sînt analizate problemele ivite în practică referitoare

la îmbinarea acestora, racorduri, etanşări şi suporţi, presiuni de lucru şi de probare, treceri prin ziduri şi repararea defecţiunilor ivite în cursul montării etc.

Căptuşirea cu PCV este obiectul unui mare capitol separat, în care se arată tehnologia căptuşirii, modul de pregătire a plăcilor din PCV, a adezivului şi a suportului, modul de îmbinare a muchiilor etc., precum şi condiţiile în care se poate face căptuşirea conductelor, a rezervoarelor din beton şi a celor din lemn, în care amănuntele de execuţie abundă.

Utilizarea diverselor piese din PCV pentru acoperiri (cornişe, parapete etc.) şi a jgheaburilor de scurgere pentru imobile reprezintă un domeniu dezvoltat recent, în care PCV şi-a dovedit superioritatea faţă de alte materiale metalice şi plastice, folosite în acest scop. Îndrumările date de autor în aceste cazuri sînt deosebit de interesante şi utile pentru aplicare. Pardoselile, balustradele şi scările acoperite cu PCV constituie încă un subiect dezbătut pe larg, în care modul de lipire, condiţiile adezivului, modul de îmbinare şi sudură a marginilor sînt prezentate minuţios, avînd în vedere larga răspîndire în tehnica modernă a acestor operaţii.

Izolaţiile hidrofuge la clădiri şi izolaţiile termice cu spume de PCV ocupă alte două capitole în care autorul arată modul de aplicare a acestor izolaţii, condiţiile ce trebuie respectate pentru a asigura o izolaţie bună, subliniind avantajele acestor izolaţii şi domeniile de utilizare.

Prelucrarea polietenei este cuprinsă într-un singur capitol, arătîndu-se specificul operaţiilor. De exemplu, la formarea la cald se arată dificultăţile realizării acestei operaţii, cauzele ei (structura cristalin-amorfă a polietenei) şi modul de realizare practică. Mai este prezentată o tabelă referitoare la stabilirea chimică a polietenei, care cuprinde 250 medii agresive. În mod similar sînt prezentate polimetacrilatul, poliamidele şi răşinile poliesterice.

Tehnologia acoperirii pieselor metalice în strat fluidizat de pulbere de material plastic, care este recent aplicată, este prezentată separat, arătîndu-se condiţiile ce se impun pieselor (metalul de bază şi prelucrarea anterioară a pieselor), condiţiile de temperatură (pentru fiecare material plastic — polietenă, polistiren etc.), precum şi calităţile stratului de protecţie obţinut prin fluidizare.

Deşi cartea se ocupă în special de PCV, iar celelalte materiale plastice sînt prezentate succint sau altele chiar nu sînt prezentate, ea este de un real folos practic tuturor specialiştilor care lucrează în acest domeniu.

JURNAL PRIKLADNOI HIMI Nr. 7, 1962

P. P. Ţib, V. I. Malţev: **Studiul procesului de purificare a indiului de microimpurităţi prin electroliză cu electrozi de mercur**

Autorii au urmărit să clarifice posibilitatea obţinerii indiului pur prin electroliză cu electrozi de mercur, folosind o celulă de electroliză în mai multe trepte. Se descriu electrolizorul şi modul de efectuare a determinărilor. Studiul a arătat că folosirea unui electrolizor cu trei secţiuni şi a unui adaos de iodură de potasiu în secţiunea medie permite purificarea practic completă a indiului într-o ingură operare. Puritatea indiului astfel obţinut este de 99,9993—99,9998%.

A. N. Zelikman, O. E. Krein, L. A. Niselson, Z. I. Ivanova: **Separarea wolframului şi molibdenului prin rectificarea clorurilor lor**

În cadrul lucrării s-a studiat separarea clorurilor superioare stabile de wolfram şi molibden prin metoda rectificării (p.f. al WCl_6 se deosebeşte de $MoCl_5$ cu 69°C). Din WCl_6 cu impurităţi de ~ 5% $MoCl_5$ şi din $MoCl_5$ cu ~ 5% WCl_6 se obţin prin rectificare cloruri purificate cu un conţinut de WCl_6, respectiv $MoCl_5$, de ordinul de sutimi de procent la un randament al fracţiunii principale de 70—80%.

V. I. Davîdov, B. V. Telpeakov, G. K. Romanov: **Reducerea GeO_2 cu carbon şi oxid de carbon**

Studiul variaţiei vitezei de reducere a GeO_2 cu carbon şi oxid de carbon prin metode gravimetrice în intervalul de temperaturi de 800—1 080°C a arătat că viteza de reducere creşte brusc la temperaturi peste 1 000°C, cu formarea şi volatilizarea monoxidului de germaniu. Aceste concluzii sînt confirmate de datele analizelor termodinamice, chimice şi roentgenostructurale.

A. I. Soklakov, S. I. Valfkovici, V. V. Ilarionov, R. E. Remen: **Influenţa magneziului asupra procesului de prelucrare hidrotermală a fosfaţilor**

Autorii au studiat cu ajutorul metodei roentgenografice starea fizică a probelor de fosfaţi cu adaos de oxid de magneziu în domeniul stabilităţii fazelor de nagelschmidtit şi silico-carnotit şi au observat că în acest sistem nu are loc formarea de faze cu compoziţie variabilă, incluzînd toţi cei patru componenţi (magneziul nu pătrunde în reţeaua cristalină a silicofosfaţilor de calciu). Magneziul favorizează formarea silicaţilor de magneziu uşor fuzibili în procesul de prelucrare hidrotermală a fosfaţilor. Se presupune că aceşti silicaţi împiedică cristalizarea fluorapatitei şi a hidroxilfluorapatitei.

G. G. Deviatih, A. D. Zorin, V. Ia. Dudarov, A. E. Ejeleva, Z. S. Smolian: **Separarea divinilului din fracţiunea butan-butilenică prin rectificarea extractivă**

La studiul unei serii de noi solvenţi pentru separarea divinilului prin fracţiunea C_4, prin metoda rectificării extractive, s-a stabilit că cel mai bun dintre ei este etilcelosolvul, cu un adaos de 20% apă (în greutate). Acest solvent nu suferă polimerizare în blazul coloanei, are un punct de fierbere mai scăzut şi o capacitate mai mare de solubilizare a divinilului. Separarea divinilului în regim de emulsionare este mai eficace decît regimul de rectificare obişnuit.

ZAVODSKAIA LABORATORIIA Nr. 7, 1962

A. S. Gorohovskaia, B. E. Geller: **Metodă polarografică pentru determinarea nitrilului acrilic**

Determinarea polarografică se face într-o soluţie de fond de iodură de tetrametilamoniu şi dimetil-formamidă. Proporţionalitatea între curentul de difuziune şi concentraţia nitrilului acrilic se constată în intervalul 5.10^{-3}—1.10^{-4} mol/l, $E_{1/2} = -1{,}72$ V.

Se presupune că procesul de reducere are loc la dubla legătură, cu participarea a doi electroni.

A. I. Malişev: **Titrarea în mediu neapos a unor acizi carbonici**

S-a elaborat o metodă potenţiometrică pentru determinarea cantitativă a acidului maleic şi ftalic în acetonă şi a acidului benzoic în prezenţa fenolului. Titrarea se face cu o soluţie 0,1 *n* de hidroxid de potasiu în alcool. Eroarea relativă a metodei este $\leqslant 3\%$. Metoda poate servi şi pentru identificarea calitativă a acizilor maleic, fumaric şi ftalic.

V. V. Bardin: **Metodă potenţiometrică pentru determinarea cantităţilor mici de ioni de clor**

În cazul prezenţei unei cantităţi mici de ioni de clor în soluţie, potenţialul electrodului din clorura de argint variază liniar cu concentraţia ionilor Cl^-. Concentraţia ionilor Cl^- în apă se determină în funcţie de variaţia potenţialului de electrod, atunci cînd soluţia-etalon este înlocuită prin soluţia analizată. La un conţinut de pînă la 0,3 mg/l Cl^-, eroarea metodei este 0,01 mg/l.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ES DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 13 52.23 — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Taxele poştale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

vinarom

VINAROM — vopsele pe bază de emulsie poliacetat de vinil, pentru vopsirea zidăriei interioare și exterioare și a lemnuiui.

Vopsele „VINAROM" dau pelicule cu aspect neted semimat

VINAROMUL se găsește de vînzare pentru industrie în bidoane, pentru comerț în flacoane de polietilenă de 1 kg.

COLOR

FABRICA DE LACURI ȘI VOPSELE
BUCUREȘTI
Calea 13 Septembrie nr. 192

Viscoza

produce

Fire de mătase artificială după procedeul viscoză.

Caracteristici:

Denier (Tex)	100 (11)
	115 (13)
	150 (17)
	200 (22)
	300 (24)

Producţia de fire mătase viscoză satisface cerinţele industriei textile.

ÎNTREPRINDEREA „VISCOZA" — LUPENI
Fabrică de fire artificiale

Fabrica chimică Orăştie

Oxid roşu de fier
Oxid galben de fier
Piroluzită tratată
Tanin praf
Sulfat de mangan în soluţie

Produse din materiale plastice

Reductoare de turaţie de diferite tipuri
Utilaj chimic

FCO
ORĂŞTIE

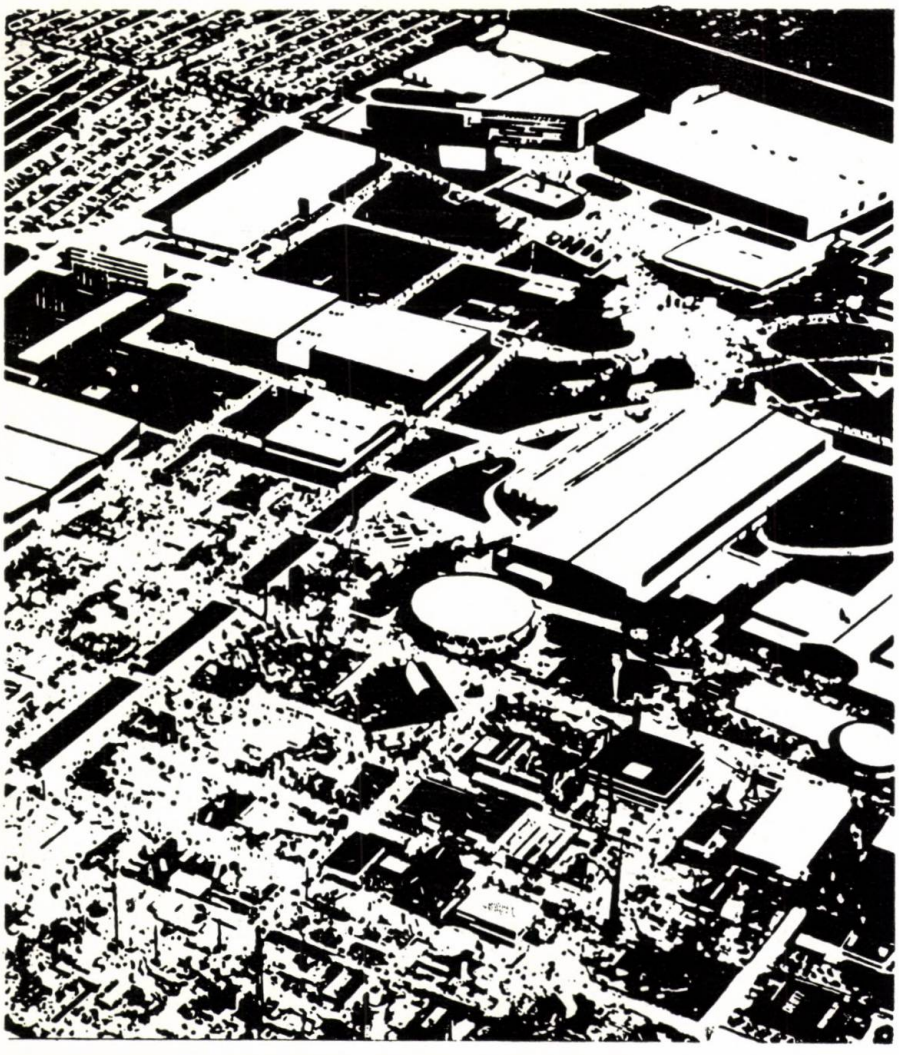
Produse chimice

Acid sulfuric (contact și cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Acid clorhidric
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Sulfat de sodiu (cristalizat și anhidru)
Sulfat feros
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante

Produse metalurgice

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Țevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresor
Bismut metalic

COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC BAIA-MARE



HANNOVER MESSE

1963

28 APRILIE — 7 MAI

20 DE PAVILIOANE SPECIALIZATE ÎNTR-UN MARE TÎRG DE MOSTRE

Astfel denumește ziarul „Göteborg's Handels-och Sjöfarts-Tidning", Tîrgul de mostre de la Hanovra, iar ziarul „Frankfurter Allgemeine Zeitung" afirmă că este un tîrg internațional complet. Exponatele prezentate la acest mare tîrg sînt reprezentative atît sub aspectul varietății sortimentelor expuse cît și din punct de vedere teritorial.

Printre cei 4 400 expozanți germani și 1 100 expozanți din alte 25 de țări industriale ale Europei și Americii de Nord se află firme de mare prestanță. Ele sînt larg reprezentate la Tîrgul de la Hanovra prin intermediul organizațiilor lor comerciale, ca de altfel și întreprinderile mijlocii (care reprezintă ponderea cea mai mare a expozanților) și întreprinderile mici, cu un grad avansat de specializare a producției.

Timp de 10 zile, 40 000 de tehnicieni și reprezentanți comerciali stau la dispoziția celor interesați pentru prezentarea instalațiilor, agregatelor și bunurilor de consum expuse în standuri și pe terenurile expoziției.

Această expoziție prilejuiește întîlniri cu reprezentanții autorizați ai firmelor expozante ale căror rezultate se fac cunoscute atît la Tîrgul de mostre de la Hanovra cît și după închiderea lui.

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1963 LA REVISTELE TEHNICE ALE INDUSTRIEI PETROLULUI SI CHIMIEI

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE

editate de MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei în colaborare cu CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R. P. R. Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei, București Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, telefon 13.52.23. Contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B. R. P. R.

Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni și ingineri este de lei 30

Costul unui abonament anual pentru instituții este:

Revista de Chimie	lei 160
Petrol și gaze	lei 100
Celuloză și Hîrtie	lei 100

COPSA MICA

UZINĂ CHIMICO-METALURGICĂ

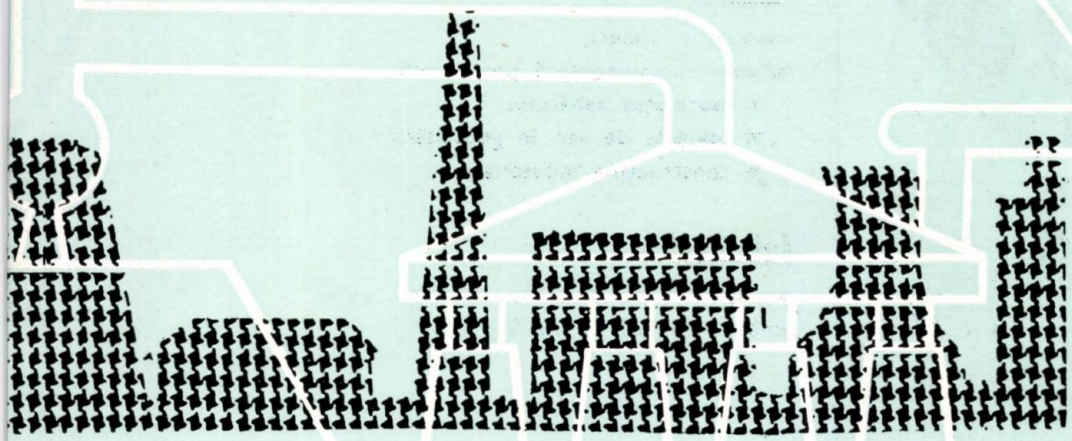
Produce:

Zinc tehnic

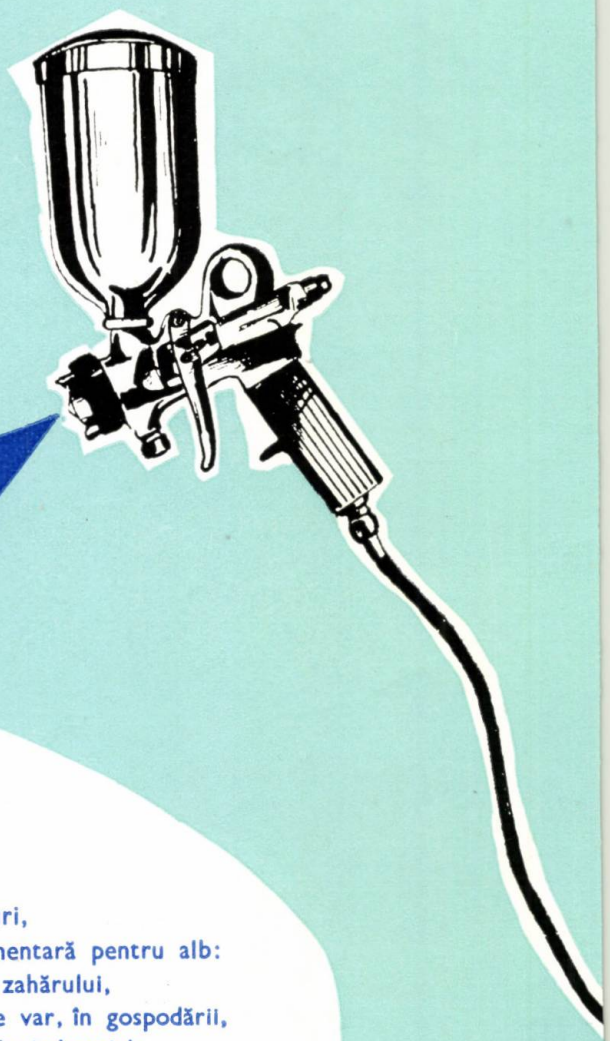
Zinc rafinat

Zinc praf

Acid sulfuric, tehnic și oleum



ULTRAMARIN



Pentru:

vopsele în uleiuri,
culoare complimentară pentru alb:
în fabricarea zahărului,
în soluţiile de var, în gospodării,
în construcţiile industriale.

Folosiţi:

pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

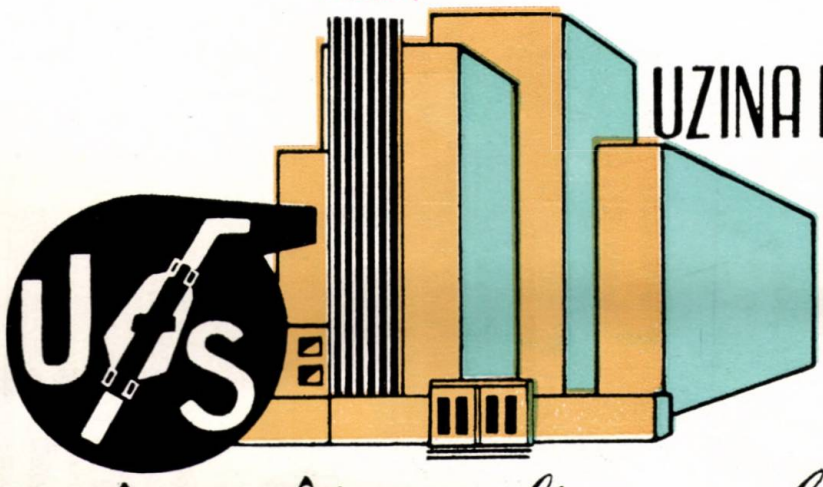
produce:

FABRICA DE PIGMENŢI

Metalochimica

Ploieşti

Relon



UZINA DE FIBRE SINTETICE

SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI,
LENJERIE ȘI ȚESĂTURI PENTRU
ROCHII, BLUZE, MANTALE DE PLOAIE, CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC
PENTRU
STOFE DE HAINE ȘI DE MOBILĂ, PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE
PENTRU
BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
FULARE, MĂNUȘI, ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE
PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII,
BLUZE, PULOVERE UȘOARE,
COSTUME DE SPORT,
HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE,
FILTRE INDUSTRIALE,
BENZI DE TRANSPORT,
FOI DE CORT,
FURTUNURI, PRELATE,
AȚA DE CIZMĂRIE
etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII PENTRU FURTUNURI,
BENZI DE TRANSPORT,
CURELE TRAPEZOIDALE
etc.

PLASE, SITE, BUREȚI DE BUCĂTĂRIE

Corzi în bobine

Granule plastic

ROȚI DINȚATE,
SERINGI MEDICALE,
ARTICOLE ELECTROTEHNICE
ȘI DE UZ CASNIC etc.

CORZI DE PESCUIT

DIVERSE

Corzi tăiate (perii)

PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE,
PERIUȚE DE DINȚI etc.

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE ONEȘTI

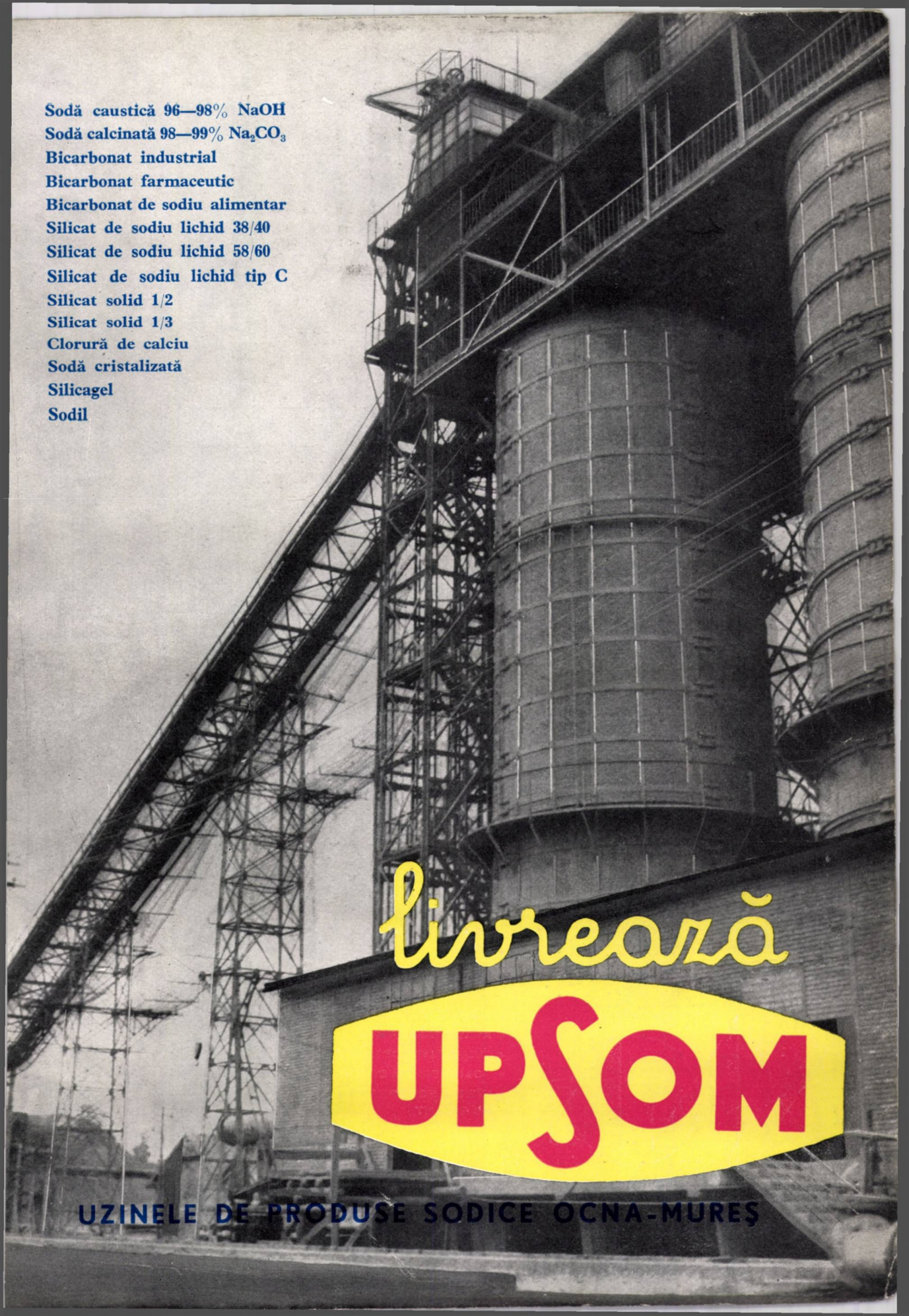
PRODUCE:

FENOL

CALITATE EXTRA
S = 0,002%
PUNCT DE CONGELARE 40,2°
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,0
CALITATEA I
S = 0,004%
PUNCT DE CONGELARE 40°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,0
CALITATEA II
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 39,5
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,0
CALITATEA III
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 38°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,0

ACETONĂ

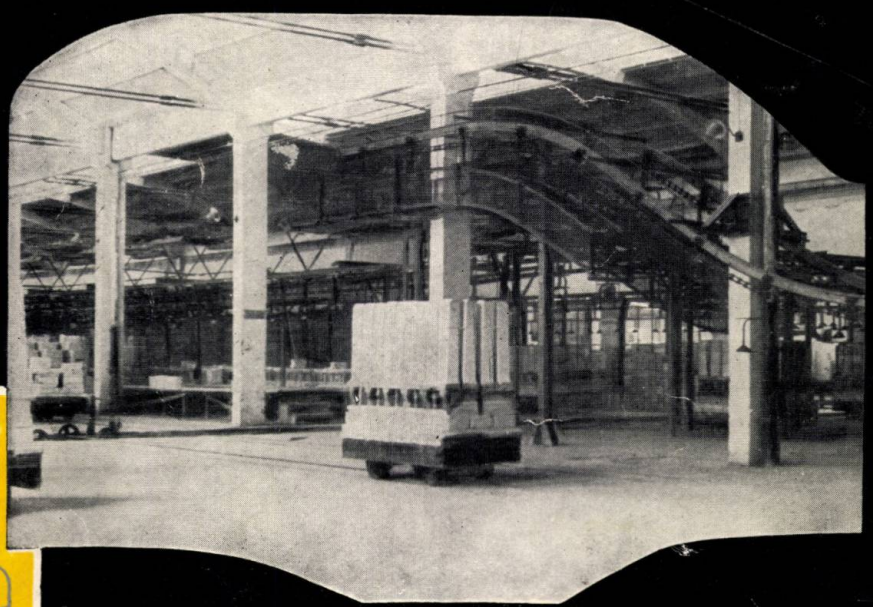
CU CONȚINUT ÎN CETONE 99%
IMPURITĂȚI ALDEHIDE MAXIMU
0,1%
REZIDUU LA EVAPORARE 0,005%
GREUTATEA SPECIFICĂ 0,793±0,0
ACIDITATEA EXPRIMATĂ ÎN AC
ACETIC MAXIMUM 0,005%
% VOL. MINIM CARE DISTILĂ
ÎNTRE 55 ȘI 58°C, 96


Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM
UZINELE DE PRODUSE SODICE OCNA-MUREŞ

COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX" TÎRNĂVENI

REGIUNEA MUREȘ – AUTONOMĂ MAGHIARĂ
Telefon 20

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

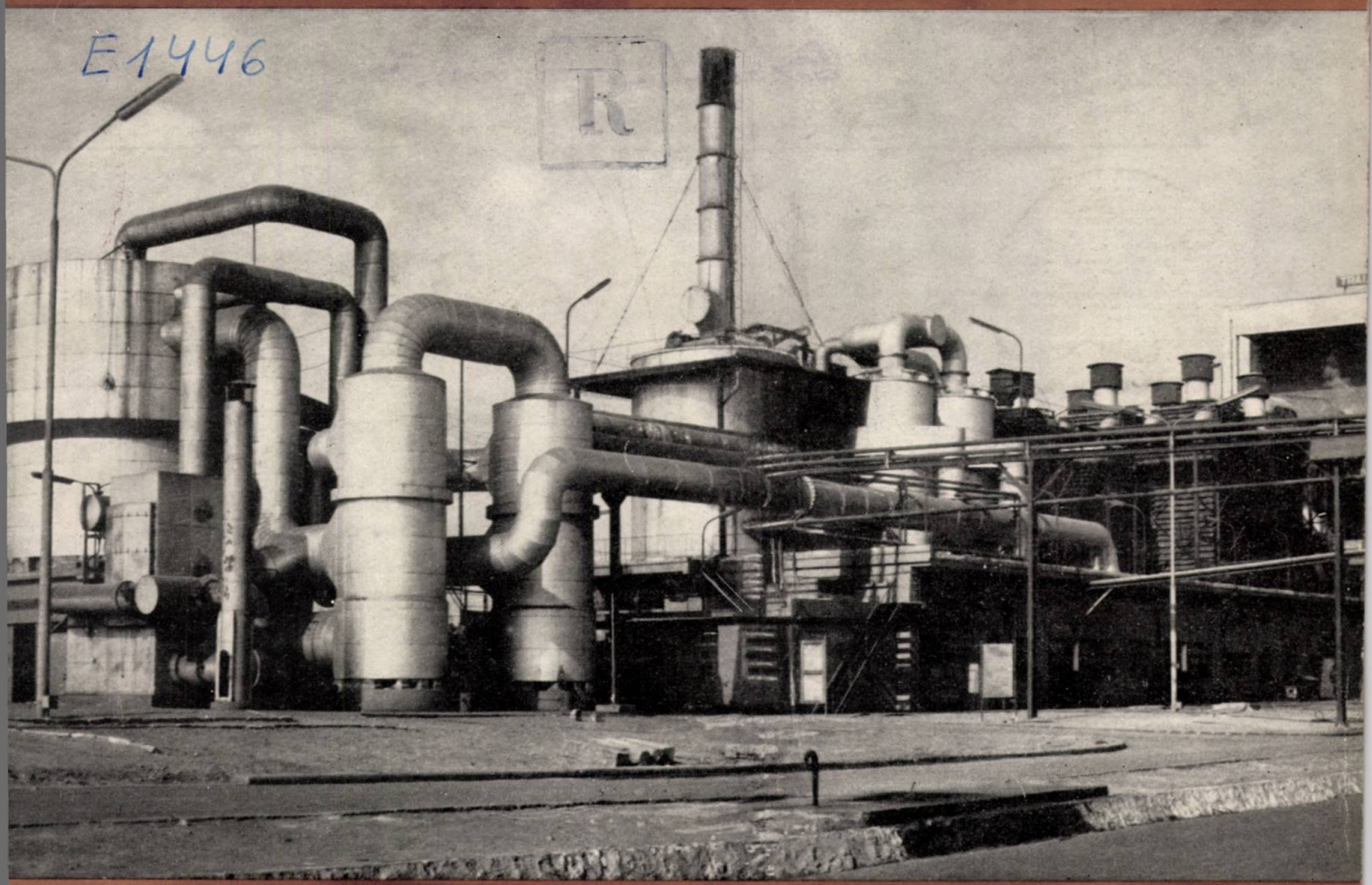


oferă :

- PRODUSE CLOROSODICE: HIDROXID DE SODIU, CLORURĂ DE CALCIU CALCINATĂ ȘI HIDRATATĂ, HIPOCLORIT DE SODIU, HIDROGEN
- CARBID
- BICROMAT DE SODIU
- ARTICOLE DIN GRESIE ANTIACIDĂ ȘI FAIANȚĂ
- SULFAT DE ALUMINIU
- ALAUN DE AMONIU
- SULFAT DE SODIU ȘI ALAUN DE AMONIU FARMACEUTIC
- POLICLORURĂ DE VINIL
- HÎRTIE FOTOGRAFICĂ „ARFO" PE BAZĂ DE BROMURĂ DE ARGINT

E1446

3



REVISTA DE CHIMIE

București, martie 1963, vol. 14, p. 123–186

Relon

UZINA DE FIBRE SINTETICE SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI,
LENJERIE
ȘI ȚESĂTURI
PENTRU
ROCHII, BLUZE,
MANTALE DE PLOAIE,
CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC
PENTRU
STOFE DE HAINE
ȘI DE MOBILĂ,
PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE
PENTRU
BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
FULARE, MĂNUȘI,
ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE
PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII,
BLUZE, PULOVERE UȘOARE,
COSTUME DE SPORT,
HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE,
FILTRE INDUSTRIALE,
BENZI DE TRANSPORT,
FOI DE CORT,
FURTUNURI, PRELATE,
AȚA DE CIZMARIE
etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII
PENTRU FURTUNURI,
BENZI
DE
TRANSPORT,
CURELE
TRAPEZOIDALE
etc.

Corzi în bobine

PLASE,
SITE,
BUREȚI
DE BUCĂTĂRIE

DIVERSE

Corzi tăiate (perii)

PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE,
PERIUȚE DE DINȚI etc.

CORZI DE PESCUIT

ROȚI DINȚATE,

Granule plastic

SERINGI
MEDICALE,
ARTICOLE
ELECTROTEHNICE
ȘI DE UZ CASNIC etc.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

S. D. RAȘEEV și K. CLEMENS 123—129 Unele probleme teoretice ale pirolizei

E. IONESCU și GH. CHIRIȚĂ 130—136 Amonizarea superfosfatului cu amoniac gaz pe talerul de granulare

R. STOICA și A. LUPU 137—140 Alchilamine superioare din acizi proveniți de la oxidarea parafinei

GH. MACAVEI 141—147 Considerații asupra procesului de aglomerare a minereurilor. II. Stabilirea relației de similitudine pentru dimensionarea talerelor de granulare

I. GRIGORIU 148—155 Folosirea bilanțului de exergie la proiectarea utilajelor chimice

G. GRUDER și P. ANGHEL 156—157 Procedeu pentru obținerea acidului sulfamic — electrolit pentru rafinarea plumbului

A. T. BALABAN 158—160 Numere magice de electroni și de nucleoni

PROTECȚIA MUNCII

I. SZANTAI și C. GHERMAN 161—163 Aparat de decontaminare pentru laboratoare de radioizotopi

LABORATOR

J. GOLDȘTEIN 164—167 Extragerea seleniului și a telurului din subprodusele metalurgiei neferoase

* * * 167—170 Metode de fluorurare a compușilor organici

CRONICĂ

171—172

SCURTE COMUNICĂRI

J. HEITZ 173 Determinarea polarografică a acetatului de vinil monome din emulsia de acetat de polivinil

C. CHIOTAN, I. SÎRBU I. ZAMFIR și C. RENȚEA 173 Obținerea unor combinații organice marcate cu ^{131}J

DOCUMENTARE

174—178

RECENZII

179—186

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuș,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari — Instalația de acid sulfuric.

PRODUS DE UZINA „Carbosin" COPŞA MICĂ

Negru de fum

CARBONEX

SE CARACTERIZEAZĂ:

- PRIN REZISTENȚĂ SUPERIOARĂ LA RUPTURĂ ȘI ABRAZIUNE
- PRIN SUPLEȚE

PROPRIETĂŢI:

Suprafața specifică, m^2/g	106—110
Adsorbția de iod, g/100 g	7—10
Indicele de adsorbție D.P.G., %	9—20
Culoare°, Cabot	92—95
p.H.	4—4,5
Materii volatile, %	5—7
Umiditatea, %	3
Adsorbția de ulei, $cm^3/100$ g	110—130
Cenușă, %	0,06
Gritul pe sita cu 15 525 ochiuri/cm^2, %	0,06—0,1

UZINA „CARBOSIN" — COPŞA MICĂ
RAIONUL MEDIAŞ
REGIUNEA BRAŞOV

С. Д. Рашеев и К. Клеменс: **Ряд теоретических вопросов пиролиза.**

В настоящей статье освещается ряд теоретических вопросов пиролиза (крекинга при низких давлениях), необходимых для определения оптимальных технологических условий, ведущих к наиболее высокому выходу этилена и пропилена по отношению к перерабатываемому сырью. Не подвергается рассмотрению действие водяных паров в качестве участвующего в реакции фактора, а лишь только их действие в качестве инертного растворителя.

Согласно проведенным авторами расчетам можно придти к заключению, что в случае пиролиза на кварцевом песке диаметром 0,1—1 мм в кипящем слое продолжительность подогрева порядка тысячных долей секунды. Следовательно, этим промежутком времени можно пренебречь, учитывая, что общая продолжительность реакции равна примерно 1 секунде.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 123
Д.К. 665, 53: 547.313.2/.3

Е. Ионеску и Г. Кирица: **Аммонизация суперфосфата газовым аммиаком на грануляционной тарелке.**

Одновременное проведение аммонизации с гранулированием суперфосфата на грануляционной тарелке выявило технические преимущества использования реакционного тепла как в отношении повышения пропорции жидкой фазы во время гранулирования, так и снижения влажности гранулей.

Таким образом увеличилась механическая прочность гранулей, что исключает необходимость применения сушки, ведя к экономии капиталовложений и производственных расходов.

В испытаниях, проведенных на опытной установке, наилучшие результаты получены при введении газа аммиака на тарелку под слой гранулируемого суперфосфата, одновременно с орошением последнего серной кислотой. Таким образом удалось сохранить соотношения водорастворимой P_2O_5, соответственно ассимилируемой P_2O_5 и тотальной P_2O_5 в 72%, соответственно 92%, при относительно глубокой аммонизации в 2,2—3,2%.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 130
К.Д. 631.855:631.893

Р. Стойка и А. Лупу: **Получение высших алкиламинов из кислот происходящих в результате окисления парафинистых углеводородов.**

Описывается несложный способ, применяемый в промышленном масштабе для получения высших алифатических аминов из кислот, происходящих в результате окисления парафинов. Способ состоит из приготовления нитрилов с последующим гидрированием с Ni — Раней. Дается описание способа работы и оптимальных условий реакции. Получаемые амины используются в качестве коллекторных агентов при флотации калиевой руды.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 137
Д.К. 661.717.3: 665.412: 665.123.2

Г. Макавей: **Соображения относительно процеса аггломерирования руды. II. Определение соотношения подобия для расчета грануляционных тарелок.**

Автор приводит описание способа технологического расчета грануляционных тарелок, причем устанавлиается критерий подобия, свойственный этим аппаратам.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 141
Д.К. 669.046: 66.042.2.

И. Григориу, **Применение энергетического баланса при проектировании химического оборудования.**

При проектировании химического оборудования помимо материального

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ES DOKUMENTÁCIÓS VÁLLALAT 1883

Содержание

С. Б. РАШЕЕВ и К. КЛЕМЕНС, **Ряд теоретических вопросов пиролиза** 123
Е. ИОНЕСКУ и Г. КИРИЦА, **Аммонизация суперфосфата газовым аммиаком на грануляционной тарелке** 130
Р. СТОЙКА и А. ЛУПУ, **Получение высших алкиламинов из кислот происходящих в результате окисления парафинистых углеводородов** 137
Г. МАКАВЕЙ, **Соображения относительно процесса аггломерирования руды. II. Определение соотношения подобия для расчета грануляционных тарелок** 141
И. ГРИГОРИУ, **Применение энергетического баланса при проектировании химического оборудования** 148
Г. ГРУДЕР и Т. АНГЕЛ, **Способ получения электролитической сульфаминовой кислоты для рафинирования свинца.** 156
А. Т. БАЛАБАН, **Магические электронные и нуклеонные числа** 158

ОХРАНА ТРУДА

И. САНТАЙ и К. ГЕРМАН, **Обеззараживающий прибор для лабораторий, применяющих радиозотопы.** 161

ЛАБОРАТОРИЯ

Ж. ГОЛЬДШТЕЙН, **Выделение селения и теллура из полупродуктов цветной металлурии** 164
ХРОНИКА 171

КРАТКИЕ СОЕБЩЕНИЯ

Ж. ГЕЙЦ, **Полярографическое определение мономерного винилацетата в эмульсии роливинилацетата** 173
К. КИОТАН, И. СЫРБУ и К. РЕНЦЯ, **Получение органических соединений, меченых ^{131}J** 173
ДОКУМЕНТАЦИЯ 174
РЕЦЕНЗИИ 179

и энергетического баланса, необходимо внедрить составление эксэргических балансов, для того, чтобы проверить не прерывается ли цикл преобразования теплоты в механическую работу на слишком высоком температурном уровне.

Фактические циклы следует выбирать исходя из теоретических циклов, характеризующихся отсутствием температурной разницы при теплообмене.

Необходимо проверить является ли отказ от эксэргии абсолютно необходимым и были ли приспособлены регенеративные циклы, сокращающие количества звакуируемого в окружающую среду тепла, без возможности их использования в качестве механической работы.

Это расширение промышленной теплофикации должно быть распространено с источников тепловой и электрической энергии химических заводов на химическое оборудование, являющееся основным потребителем этих видов энергии.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 148
Д.К. 66.012.34.37:536.7:66.50

Г. Грудер и Т. Ангел: **Способ получения электролитической сульфаминовой кислоты для рафинирования свинца.**

Неудобства, связанные с применением гексафторокремниевой кислоты при электролитическом рафинировании свинца (токсическая атмосфера и коррозия аппаратуры) обусловили необходимость замены этого электролита. Одним из наиболее подходящих заменителей является сульфаминовая кислота, синтез которой был осуществлен автором работы с помощью непосредственной реакции между SO_3 и NH_3, с последующим гидролизом образовавшегося имидбисульфата аммония.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 156
Д.К. 669.44

А. Т. Балабан, **Магические электронные и нуклеонные числа.**

Обсуждаются формулы, дающие числа электронов благородных газов, на основе электронного изображения периодической системы выявляющей правило $n + l$. Вместе с тем анализируются формулы, выражающие магические числа нуклеонов и подчеркивается одновременность между обоими типами формул. Приводятся соображения относительно возможности получить экспериментально трансурановые элементы с помощью магических электронных или нуклеонных чисел, предсказанных этими формулами.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 158
Д.К. 546.29:539.163/.154

И. Сантай и К. Герман: **Обеззараживающий прибор для лабораторий применяющих радиоизотопы.**

В основном обеззараживание производится посредством мойки и использования различных реагентов. В течение проведения этой операции, наряду с обеззараживанием как таковым, основным вопросом остается предупреждение случайного заражения обслуживающего персонала, как в результате непосредственного контакта с зараженным материалом, так и за счет возникающих в атмосфере аэрозолей.

Для разрешения этого вопроса в Клужской секции ядерной медицины был сконструирован обеззараживающий аппарат, полностью изготовленный из плексигласса (метил-полиметакрилат), представляя собой совершенно закрытую систему, которую можно установить на лабораторных кюветах.

Описываемый аппарат обеспечивает обеззараживание в надлежащих условиях лабораторных сосудов и инстриментов, всецело защищая обслуживающий персонал в случае β-излучений. В случае проведения работ с веществами дающими γ-излучения рекомендуется установить перед обеззараживающим аппаратом свинцовый экран.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 161
Д.К. 542.1 : 539.14

Ж. Гольдштейн, **Выделение селена и теллура из полупродуктов цветной металлургии.**

Разработан новый технологический процесс одновременного получения технического селена и теллура из анодных шламов от электролитического рафинажа меди.

Двуокись теллура отделяется из нейтральных растворов селенита-теллурита натрия. В растворе селенистой кислоты, свободной от теллура, селен отделяется осаждением двуокисью серы. Аналогичным образом получается элементарный теллур из TeO_2, содержащего шлмма.

Описывается метод очистки теллура, ведущей к продукту с содержанием 99,995% Te.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 173
Д.К. 546.23/.24:669.776/.777:669.347

И. Гейц, **Полярографическое определение мономерного винилацетата в эмульсии поливинилацетата.**

Разработан полярографический метод определения мономерного винилацетата в эмульсиях поливинилацетата. Метод отличается быстротой, точностью и широкой областью применения. Его можно с успехом использовать в случаях, в которых в анализируемой эмульсии отсутствует свободный уксусный альдегид и упомянутые катионы в концентрациях препятствующих определению.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 173
Д.К. 678.744:547.323.2:545.33

К. Киотан, И. Сырбу, К. Ренця: **Получение органических соединений, меченых ^{131}J.**

Органические соединения, меченые радиоактивными изотопами все шире применяются в медицине и биологии для исследований, диагностики и терапевтических целей. Наиболее часто применяются контрастные вещества, меченые ^{131}J.

В этой связи Институт ядерной физики Академии РНР разработал:

— методы мечения тетрайодфенолфталеина — ^{131}J и дийодфлуоресцеина — ^{131}J.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 173
Д.К. 546.16 : 539.14 : 547.633.6

S. D. Raşeev and K. Clemens: **Some theoretical problems of pyrolisis.**

Some theoretical problems of pyrolisis (cracking at low pressures) are discussed in order to determine the optimum technological conditions leading to the obtention of maximum ethylene and propylene quantities as compared to the amount of raw material processed; the action of water vapours as participants in the reaction is not examined, but only their action as inert diluents.

The conclusion is reached from the calculus made by the authors that in the case of pyrolisis on quartz sand 0,1—1 mm in diameter in fluidified layer the heating time is of the order of thousandths of a second, i.e. negligible as against the total duration of the reaction which is of the order of 1 second.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 123
D.C. 665.53: 547.313.2/.3

E. Ionescu and Gh. Chiriţă: **The ammoniation of superphosphate with gaseous ammonia on granulating plates.**

The simultaneous ammoniation and granulation of superphosphate on granulating plates emphasized the technical advantage of using the reaction heat, both by increasing the liquid phase proportion during granulation and reducing the granule humidity.

As a result of the increased mechanical resistance in granules, the drying phase became useless and investment and production costs were lower.

The best results were obtained in an experimental installation by introducing the gaseous ammonia on the plate under the superphosphate layer during granulation and by spraying it with sulphuric acid. Ratios of 72% and 92% respectively between the water-soluble P_2O_5 and assimilable P_2O_5 on one side and the total P_2O_5 on the other at a comparatively advanced ammoniation of 2,2 — 3,2% were maintained.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 130
D.C. 631.855: 631.893

R. Stoica and A. Lupu: **Obtaining superior alkylamines from acids resulting from the oxidation of paraffinic hydrocarbons.**

A presentation of an easily industrializable technique for obtaining superior aliphatic amines from acids resulting from paraffin oxidation is given. The procedure consists of nitrile preparation followed by the catalytic hydrogenation with Ni-Raney. The way of working and optimum reaction conditions are described. The amines obtained are used as flotation collecting agents for potassic ores.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 137
D.C. 661.717.3: 665.412: 665.123.2

Gh. Macavei: **Some considerations on the ore agglutination process. II. Establishing the similitude relation for determining the dimensions of granulation plates.**

The author exposes a computation system used to determine the technological dimensions of granulation plates and establishes the similitude relation peculiar to such apparatus.

Rev. Chim. **14**, 13, p. 141
D.C. 669. 046:66.042.2

I. Grigoriu: **The use of exergy balance in designing chemical equipment.**

On designing chemical equipment the exergetic balance should be drawned up

Contents

S. D. RAŞEEV and K. CLEMENS, Some theoretical problems of pyrolisis 123

E. IONESCU and GH. CHIRIŢĂ, The ammoniation of superphosphate with gaseous ammonia on granulating plates 130

R. STOICA and A. LUPU, Obtaining superior alkylamines from acids resulting from the oxidation of paraffinic hydrocarbons 137

GH. MACAVEI, Some considerations on the ore agglutination process. Note II. Establishing the similitude relation for determining the dimensions of granulation plates 141

I. GRIGORIU, The use of exergy balance in designing chemical equipment 148

G. GRUDER and P. ANGHEL, A method of obtaining the sulphamic electrolytic acid for lead refining 156

A. T. BALABAN, Magic numbers of electrons and nucleons 158

LABOUR PROTECTION

I. SZANTAI and C. GHERMAN, A decontamination apparatus for radioisotope laboratories .. 161

LABORATORY

J. GOLDŞTEIN, The extraction of selenium and tellurium from the by-products of the non-ferrous metallurgy 164

CHRONICLE 171

BRIEF REPORTS

J. HEITZ, The polarographic determination of monomer vinyl acetate in polyvinylacetate emulsions 173

C. CHIOTAN, I. SÎRBU, I. ZAMFIR and C. RENŢEA, The obtention of some organic combinations marked with ^{131}J 173

DOCUMENTATION 174

REVIEWS 179

in addition to material and energy balances in order to see that no interruption occurs within the transformation cycle of heat into mechanical work at too high temperatures.

Real cycles should be chosen starting from the theoretical cycles where no temperature difference is associated with heat exchange.

It is necessary to see wether the exergy sacrifice is absolutely needed and wether suitable regenerative cycles had been adopted so as to reduce the heat quantities evacuated without being turned to account as mechanical work.

This aspect of the industrial thermification should be extended from the thermic and electric energy sources of chemical plants to the chemical equipment which seems to be the main consumer of these types of energy.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 148
D.C. 66.012.34 .37:536..7:66.05

G. Gruder and P. Anghel: **A method of obtaining the sulphamic electrolytic acid for lead refining.**

The drawbacks associated with the utilization of the hexafluosilicic acid for the electrolytic refining of lead (toxic atmosphere and equipment corrosion) required the substitution of the electrolyte. The synthesis of the sulphamic acid that seems to be one of the most suitable substitutes, was achieved by the authors by a direct reaction between SO_3 and NH_3, followed by the hydrolisis of the formed ammonium imidbisulphate.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 156
D.C. 669.44

A. T. Balaban: **Magic numbers of electrons and nucleons.**

The formulas giving the number of electrons in noble gases are discussed on the basis of an electronic representation of the periodic system which puts into light the $n + l$ rule. The formulas expressing the magic numbers of nucleons are also analysed, and the similarity between the two sets of formulas is commented.

The eventual possibility of obtaining experimentally transuranic elements with magic numbers of electrons or nucleons predicted by these formulas is considered.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 158
D.C. 546.29:539.153/.154

I. Szantai and C. Gherman: **A decontamination apparatus for radioisotope laboratories.**

Decontamination is generally performed by washing with water and different reactives. Besides decontamination itself, the main problem consists in avoiding the accidental contamination of handlers both by direct contact with the contamined material and atmosphere aerosols.

To solve this problem, a decontamination apparatus was built at the Nuclear Medicine Section in Cluj. It is entirely made of plexiglass (methyl polymetacrilate) plates, and constitutes a fully closed system applicable on laboratory washbasins.

The apparatus described allows a satisfactory decontamination of laboratory vessels and instruments offering an absolute protection against β-radiations. When working with γ-radiation emitting substances it is advisable to place a lead screen before the decontaminator.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 161
D.C. 542.1 : 539.14

J. Goldştein: **The extraction of selenium and tellurium from the by-products of the non-ferrous metallurgy.**

A new technological process has been developed for simulţaneously obtaining selenium and technical tellurium from anode muds resulting from the electrolytical refining of copper. Tellurium bioxide is separated from the neutral sodium selenite and tellurite solutions. The elementary selenium is then separated from the tellurium-free selenious acid, by sulphur bioxide treatment. Tellurium is separated from the TeO_2 containing mud in a similar manner by precipitation with sulphur bioxide.

A purification method for elementary tellurium is described, supplying a product with 99,995% Te.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 164
D.C. 546.23/24:669.776/777.669.347

J. Heitz: **The polarographic determination of monomer vinyl acetate in polyvinylacetate emulsions.**

A polarographic method has been ettablished for the determination of monomer vinyl acetate in polyvinylacetate emulsions. This method is rapid, accurate and of a general applicability. It may be successfully used since no free acetic aldehyde exists in the emulsion analysed and the determination is not troubled by the concentration of cited cations.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 173
D.C. 678.744.547.323.2:545.33

C. Chiotan I. Sirbu, I. Zamfir and C. Renţea: **The obtention of some organic combinations marked with ^{131}J.**

Organic combinations marked with radioactive isotopes have an ever increased use in the field of medicine and biology for research, diagnosis and therapeutic purposes. Among them, the contrast substances marked with ^{131}J are the most solicited. The methods for marking the tetraiodephenolphtalein ^{131}J and diiodefluoresceine $-^{131}J$ have been perfected at the Nuclear Physics Institute of the R.P.R. Academy.

Rev. Chim. **14**, 3, p. 173
D.C. 546.15 : 539.14 : 547.633.6

S. D. RAȘEEV et K. CLEMENS, Quelques problèmes théoriques de la pyrolyse 123
E. IONESCU et GH. CHIRIȚĂ, L'ammonisation du superphosphate à l'aide de l'ammoniac gazeux sur le plateau de granulation 130
R. STOICA et A. LUPU, La préparation des alkylamines supérieures à partir des acides provenant de l'oxydation des paraffines 137
GH. MACAVEI, Considérations sur le processus d'agglomeration des minerais. II. Etablissement de la rclation de similitude pour la détermination des dimensions des plateaux de granulation 141
I. GRIGORIU, L'utilisation du bilan d'éxergie dans l'élaboration des projets des outillages chimiques 148
G. GRUDER et P. ANGHEL, Procédé d'obtention de l'acide sulfamique électrolytique pour le raffinage du plomb 156
A. T. BALABAN, Nombres magiques d'électrons et de nucléons 158

PROTECTION DU TRAVAIL

I. SZANTAI et C. GHERMAN, Appareil de décontamination pour les laboratoires de radioisotopes 161

LABORATOIRE

J. GOLDȘTEIN, L'extraction du sélénium et du tellure des sous-produits de la métallurgie nonferreuse 164
CHRONIQUE 171

BRÈVES COMMUNICATIONS

J. HEITZ, Le dosage polarographique de l'acétate de vinyle monomère dans l'émulsion d'acétate de polyvinyle 173
C. CHIOTAN, I. SÎRBU. I. ZAMFIR et C. RENȚEA, Préparation de composés organiques marqués à l'aide de ^{131}J 173
DOCUMENTATION 174
COMPTES-RENDUS 179

Sommaire

S. D. RAȘEEV und K. CLEMENS, Einige theoretische Probleme der Pyrolyse 123
E. IONESCU und GH. CHIRITĂ, Die Ammonisierung von Superphosphat mit Ammoniakgas auf dem Granulierteller 130
R. STOICA und A. LUPU, Die Erzeugung von höheren Alkylaminen aus bei der Paraffinoxydation anfallenden Säuren 137
GH. MACAVEI, Betrachtungen über den Agglomerierungsprozess der Erze. II Die Festlegung der Ähnlichkeitsrelation für die Berechnung der Granulierteller 141
I. GRIGORIU, Die Anwendung der Exergiebilanz bei der Projektierung von chemischen Ausrüstungen 148
G. GRUDER und P. ANGHEL, Verfahren zur Herstellung von elektrolytischer Sulfamsäure bei der Bleiraffination 156
A. T. BALABAN, Die « magischen » Elektronen — und Nukleonenzahlen 158

ARBEITSSCHUTZ

I. SZANTAI und C. GHERMAN, Entgiftungsapparat für Radioisotopen-Laboratorien 161

LABORATORIUM

J. GOLDȘTEIN, Die Extraktion von Selen und Tellur aus den Nebenprodukten der Nichteisenmettallurgie 164
CHRONIK 171

KURZE MITTEILUNGEN

J. HEITZ, Die polarographische Bestimmung von monomerem Vinylacetat in der Polyvinylacetatemulsion 173
C. CHIOTAN, I. SÎRBU, I. ZAMFIR und C. RENȚEA, Die Herstellung von organischen mit ^{131}J markierten Verbindungen 173
DOKUMENTIERUNG 174
BUCHBESPRECHUNGEN 179

Inhalt

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

PRODUCE:

FENOL

CALITATE EXTRA
S = 0,002%
PUNCT DE CONGELARE 40,2°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,02%
CALITATEA I
S = 0,004%
PUNCT DE CONGELARE 40°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,02%
CALITATEA II
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 39,5°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,03%
CALITATEA III
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 38°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,04%

ACETONĂ

CU CONȚINUT ÎN CETONE 99%
IMPURITĂȚI ALDEHIDE MAXIMUM 0,1%
REZIDUU LA EVAPORARE 0,005%
GREUTATEA SPECIFICĂ 0,793±0,003
ACIDITATEA EXPRIMATĂ ÎN ACID ACETIC MAXIMUM 0,005%
% VOL. MINIM CARE DISTILĂ ÎNTRE 55 ȘI 58°C, 96

ONEȘTI

S. D. Raşeev şi K. Clemens

UNELE PROBLEME TEORETICE ALE PIROLIZEI

Dezvoltarea din ultimii ani a producţiei de polietilenă şi polipropilenă a avut drept rezultat că fabricarea etilenei şi propilenei prin separare din gazele de cracare a devenit insuficientă. A fost deci necesară elaborarea unor procese de piroliză care să permită obţinerea economică a acestor hidrocarburi din alte fracţiuni de ţiţei. În funcţie de condiţiile economice, în acest scop sînt folosiţi: etanul, amestecuri de etan-propan, benzina grea, motorina şi distilatele grele, precum şi produsele reziduale.

În ţara noastră, dezvoltarea fabricării de materiale plastice impune o creştere a producţiei de etilenă şi propilenă prin piroliza fracţiunilor de etan-propan, a distilatelor grele, a fracţiunilor reziduale şi posibil chiar a benzinei grele.

În această lucrare se examinează unele probleme teoretice ale pirolizei (cracării la presiuni joase), necesare pentru determinarea condiţiilor tehnologice optime care duc la obţinerea cantităţilor maxime de etilenă şi propilenă faţă de materia primă prelucrată. Volumul lucrării nu a permis examinarea acţiunii vaporilor de apă ca participant la reacţie, ci numai acţiunea lor ca diluant inert.

1. Unele aspecte ale termodinamicii pirolizei

După cum se ştie, în cazul fracţiunilor lichide de ţiţei, din cauza numărului foarte mare de componenţi chimici şi de reacţii posibile, calculul termodinamic poate furniza numai o orientare generală asupra reacţiilor ce pot avea loc şi asupra celor ce nu pot avea loc în condiţiile de temperatură şi presiune ale procesului.

Astfel, în condiţiile presiunilor înalte, corespunzătoare proceselor de cracare cu scopul fabricării benzinei, reacţiile de polimerizare a alchenelor inferioare şi reacţiile de alchilare a izoalcanilor cu etilena sînt termodinamic posibile cu conversii mari [1]. Rezultă că pentru obţinerea unor conversii maxime în etilenă şi propilenă, procesul trebuie realizat la presiuni joase, şi anume, la presiune atmosferică sau sub cea atmosferică. Un efect similar cu cel obţinut prin reducerea presiunii îl are diluarea materiei prime cu gaze faţă de reacţie sau cu vapori de apă.

Spre deosebire de fracţiunile lichide de ţiţei, în cazul pirolizei etanului şi propanului calculul termodinamic poate duce la concluzii cantitative. Conform studiilor efectuate [2] la temperaturi de 700°C, presiuni de 1—3 atm şi o durată a reacţiei de cel puţin 3 s, sistemul etan-etilenă-hidrogen ajunge la echilibru, iar la o durată de 1s este foarte apropiat de echilibru. O concluzie similară se obţine pentru sistemul etilenă-acetilenă-hidrogen la 850—900°C.

Echilibrul sistemului propan-propilenă-hidrogen se obţine, în toate cazurile, după ce echilibrul sistemului etan-etilenă-hidrogen a fost realizat [2]. Formarea metanului prin descompunerea termică a etanului este un proces mai lent, echilibrul termodinamic nefiind realizat în condiţiile de durată a proceselor industriale.

Aceste concluzii, rezultate dintr-un număr mare de determinări experimentale, fac util studiul echilibrului chimic pentru reacţiile:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \qquad (a)$$

$$C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2 \qquad (b)$$

$$C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2 \qquad (c)$$

Folosind metoda care a făcut obiectul comunicărilor anterioare [1, 3], care permite, cu un volum redus de calcule, reprezentarea echilibrului chimic într-un interval mare de temperaturi şi presiuni, şi datele termodinamice publicate de F. Rossini [4], s-a reprezentat în figurile 1—3 echilibrul chimic pentru cele trei reacţii în intervalul de presiuni 0,1—10 atm şi intervalul de conversii 0,01—0,90.

Avînd în vedere că domeniul de temperaturi pentru toate cele trei reacţii este foarte depărtat de temperatura-standard de 298°K, s-au efectuat corecţiile pentru variaţia căldurii de formare şi a entropiei cu temperatura. Nu s-au efectuat corecţiile pentru abaterile de la starea de gaz ideal, deoarece toţi componenţii intraţi şi rezultaţi din reacţie se găsesc la temperaturi mult superioare temperaturilor critice.

Graficele prezentate în figurile 1—3 permit o analiză amănunţită şi o orientare precisă în alegerea,

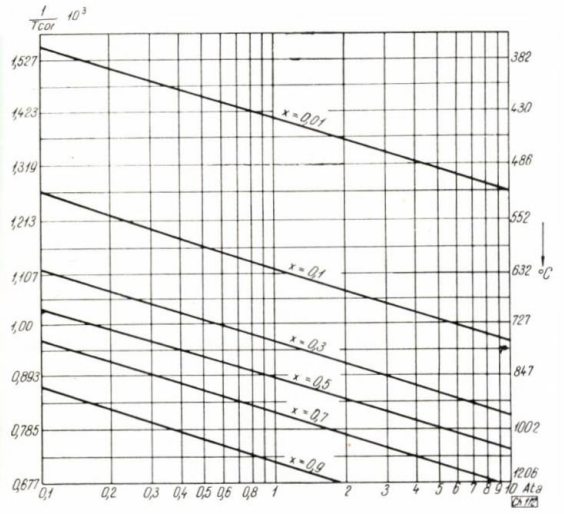


Fig. 1. Echilibrul reacției de dehidrogenare a etanului în etilenă.

pe baza criteriilor termodinamice, a condițiilor de presiune și temperatură optime pentru realizarea industrială a proceselor.

Astfel, din examinarea acestor grafice rezultă pentru toate cele trei reacții efectul favorabil al lucrului la presiuni joase, eventual sub presiunea atmosferică. Pentru reacția (*a*) și temperatura de 900°C, conversia la echilibru crește de la 0,6 la 0,73 prin scăderea presiunii de la 1 la 0,5 atm. Un efect identic îl are asupra reacției (*c*), desfășurată la 700°C, aceeași scădere de presiune, în timp ce la temperatura de 900°C și presiunea atmosferică această reacție prezintă o conversie de 0,90.

Același efect îl are presiunea și asupra reacției (*b*), nivelul de temperatură necesar pentru obținerea unor conversii mari fiind însă mult mai mare. Astfel, la 900°C și presiunea atmosferică, se realizează la echilibru o conversie de numai 0,1, care ajunge la 0,18 prin scăderea presiunii la 0,5 atm.

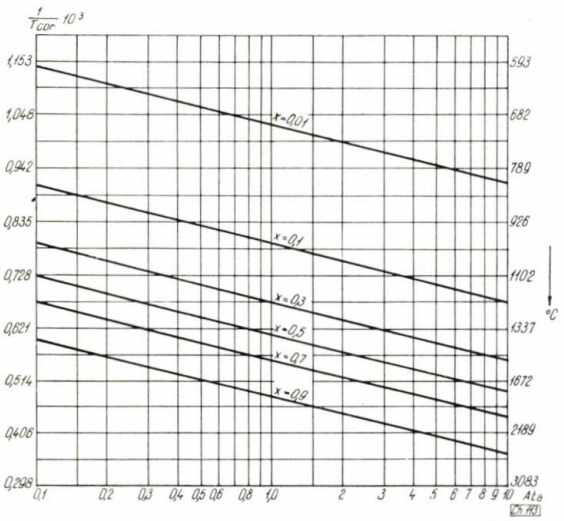


Fig. 2. Echilibrul reacției de dehidrogenare a etilenei în acetilenă.

Trebuie remarcat că, în conformitate cu cercetările efectuate [2], echilibrul calculat pe baza reacțiilor (*a*), (*b*) și (*c*) este valabil și pentru piroliza fracțiunilor grele de țiței în ceea ce privește proporția de etan-etilenă-hidrogen și propan-propilenă-hidrogen în gazele rezultate din proces.

2. Mecanismul reacțiilor de piroliză

Rezolvarea corectă a problemelor de cinetică necesită cunoașterea mecanismului reacțiilor determinante ale procesului.

Pentru propan și hidrocarburile și fracțiunile de țiței superioare se admite astăzi mecanismul radicalic al reacțiilor de descompunere, formulat pentru prima dată de F. O. Rice [5], dezvoltat de acesta în colaborare cu K. F. Herzfeld [6], completat de A. Kosiakov în colaborare cu Rice [7] și aplicat ulterior de V. V. Voevodski [8] descompunerii termice a alchenelor. Acest mecanism

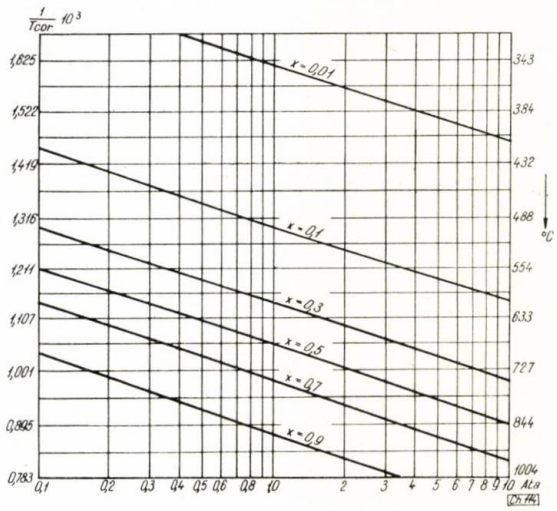


Fig. 3. Echilibrul reacției de dehidrogenare a propanului în propilenă.

poate fi aplicat cu succes și altor clase de hidrocarburi. Obiecțiile care se mai aduc mecanismului radicalic [9] privesc mai mult unele reacții secundare încă insuficient explicate prin acest mecanism, sau sînt comune cu obiecțiile formulate cu privire la piroliza etanului, care vor fi examinate în continuare.

Pe baza acestei teorii, reacțiile componente ale reacției globale de descompunere pot fi schematizate în felul următor:

— Reacția de inițiere a lanțurilor:

$$M_1 \xrightarrow{k_1} R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot}. \qquad (a)$$

— Reacții de dezvoltare a lanțurilor:

$$R_1^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_2} R_1H + R_3^{\cdot} \qquad (b)$$

$$R_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_2} R_2H + R_3^{\cdot} \qquad (c)$$

$$R_3^{\cdot} \xrightarrow{k_3} M_2 + R_1^{\cdot} \qquad (d)$$

— Reacția de întrerupere a lanțurilor:

$$R_1^{\cdot} + R_3^{\cdot} \xrightarrow{k_4} M_3 \qquad (e)$$

Dintre reacţiile posibile de întrerupere a lanţurilor, în această schemă s-a admis numai cea care are loc între radicalii ce se reproduc, a căror concentraţie în zona de reacţie şi posibilitate de ciocnire sînt deci mari.

Aplicînd acestui mecanism metoda stărilor staţionare, adică considerînd concentraţia radicalilor în zona de reacţie constantă, se poate scrie:

$$\frac{d[R_1]}{d\tau} = k_1[M_1] - k_2[R_1]\cdot[M_1] + k_3[R_3] - k_4[R_1][R_3] = 0;$$

$$\frac{d[R_2]}{d\tau} = k_1[M_1] - k_2[R_2][M_1] = 0;$$

$$\frac{d[R_3]}{d\tau} = k_2[R_1][M_1] + k_2[R_2][M_1] - k_3[R_3] - k_4[R_1][R_3] = 0.$$

Rezolvînd sistemul de ecuaţii, se obţin concentraţiile radicalilor în zona de reacţie:

$$[R_1] = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}\right)^{1/2};$$

$$[R_2] = \frac{k_1}{k_2};$$

$$[R_3] = \frac{k_1[M_1]}{k_4[R_1]}.$$

Viteza de descompunere a moleculelor iniţiale poate fi exprimată prin ecuaţia diferenţială:

$$\frac{-d[M_1]}{d\tau} = k_1[M_1] + k_2[R_1][M_1] + k_2[R_2][M_1].$$

Înlocuind valorile concentraţiilor radicalilor găsite anterior, se obţine:

$$\frac{-d[M_1]}{d\tau} = \left\{2k_1 + \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}\right)^{1/2}\right\}[M_1], \qquad (1)$$

expresie care dovedeşte că reacţia globală de descompunere a moleculelor iniţiale este o reacţie avînd ordinul cinetic unu.

Deoarece k_1 este foarte mic faţă de k_2 şi k_3, iar k_4 de acelaşi ordin de mărime ca şi k_3, expresia (1) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{-d[M_1]}{d\tau} \cong \left(\frac{k_1\cdot k_2\cdot k_3}{k_4}\right)^{1/2}\cdot[M_1]. \qquad (1')$$

Legătura dintre constanta de viteză totală şi cele parţiale, rezultată din relaţia (1'), permite să se exprime, pe baza relaţiei lui Arrhenius, energia de activare totală în funcţie de energiile de activare a relaţiilor componente:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4).$$

Înlocuind valorile aproximative cunoscute [10] pentru energiile de activare parţiale ($E_1 = 80$ kcal/mol, $E_2 = 15$ kcal/mol, $E_3 = 38$ kcal/mol, $E_4 = 8$ kcal/mol), se obţine $E = 62{,}5$ kcal/mol, concordantă cu valorile energiei de activare determinate experimental pentru reacţiile de piroliză.

Aplicarea teoriei lui R i c e în forma ei actuală permite să se calculeze compoziţia produselor de reacţie la diferite temperaturi pentru piroliza hidrocarburilor inferioare, pentru care se cunosc cu suficientă exactitate energiile legăturilor C—H din moleculă.

În figura 4 este dată compoziţia la temperatura de 600°C a produselor de descompunere a propanului, *n*-butanului, *i*-butanului, *n*-pentanului, *i*-pentanului şi neo-pentanului [11].

O concordanţă analogă obţine V. V o e v o d s k i pentru piroliza alchenelor [8].

Şi pentru piroliza etanului se admite un mecanism radicalic de descompunere. Totuşi, faptul că oxidul de azot nu inhibă complet reacţia de descompunere

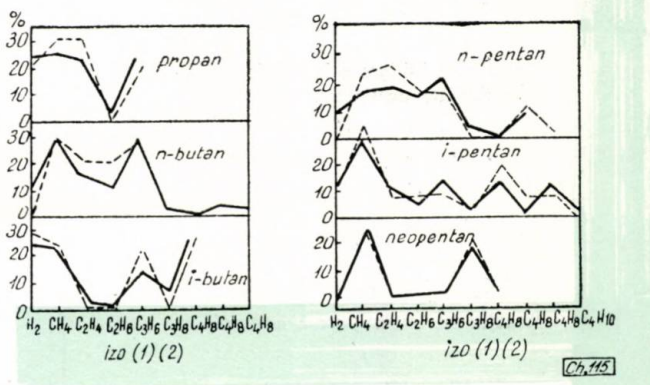


Fig. 4. Produsele rezultate din descompunerea unor hidrocarburi la 600°C:
——— date experimentale; – – – – – date calculate după teoria descompunerii în lanţ.

a determinat ca unii cercetători [12, 13, 14] să considere că în paralel cu mecanismul radicalic ar avea loc, cu o viteză mai mică, şi dehidrogenarea directă printr-un mecanism molecular.

Părerea noastră este că o astfel de presupunere nu este justificată. Dehidrogenarea directă ar trebui să aibă drept reacţie iniţială ruperea legăturii C—H, a cărei energie de legătură în molecula de etan este de 96 kcal/mol [15], în timp ce mecanismul radicalic presupune ruperea iniţială a legăturii C—C, a cărei energie de legătură în molecula de etan este de $83{,}3 \pm 1$ kcal/mol [15].

Pentru cele două reacţii iniţiale se poate scrie:

$$k_1 = C_1 . e^{\frac{-E_1}{RT}};$$

$$k_2 = C_2 . e^{\frac{-E_2}{RT}}.$$

Prin împărţirea lor, ţinînd seamă că $C_1 = C_2$, fiind vorba de o aceeaşi moleculă, se obţine:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}.$$

Considerînd k_1 constanta de viteză pentru ruperea legăturilor C—C şi k_2 constanta de viteză pentru ruperea legăturilor C—H şi înlocuind cu valorile

corespunzătoare ale energiilor de legătură date, se obține pentru diferite temperaturi:

t, °C	$\frac{k_1}{k_2}$
800	371
1 000	148
1 200	75

De aici rezultă că, în intervalul de temperaturi în care este realizată industrial piroliza etanului și chiar la temperaturi superioare cu 200—250°C, reacția inițială este ruperea legăturii C—C. Cu atît mai mult, ruperea legăturii C—C va fi preponderentă față de ruperea legăturii C—H în cazul hidrocarburilor superioare, la care energia primei legături este mai mică [15].

Reacțiile ulterioare care vor avea loc ca urmare a ruperii inițiale a legăturii C—C pot fi reprezentate în felul următor:

$$\overset{k_1'}{\longrightarrow}$$

— Reacția de inițiere a lanțului: $C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3^{\bullet}$ (*a*)

— Reacțiile de dezvoltare a lanțului:

$$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \overset{k_2'}{\longrightarrow} CH_4 + C_2H_5^{\bullet} \quad (b)$$

$$C_2H_5^{\bullet} \overset{k_3'}{\longrightarrow} C_2H_4 + H^{\bullet} \quad (c)$$

$$C_2H_6 + H^{\bullet} \overset{k_4'}{\longrightarrow} C_2H_5^{\bullet} + H_2 \quad (d)$$

— Reacția de întrerupere a lanțului:

$$C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet} \overset{k_5'}{\longrightarrow} C_2H_6 \quad (e)$$

Dintre reacțiile posibile de întrerupere a lanțului s-a luat în considerare în această schemă numai reacția dintre radicalii care se reproduc, a căror concentrație în zona de reacție, și deci posibilitate de ciocnire, este mare.

Aplicînd metoda stărilor staționare se obține:

$$\frac{d[CH_3^{\bullet}]}{d\tau} = 2k_1'[C_2H_6] - k_2'[CH_3^{\bullet}][C_2H_6] = 0;$$

$$\frac{d[C_2H_5^{\bullet}]}{d\tau} = k_2'[CH_3^{\bullet}][C_2H_6] - k_3'[C_2H_5^{\bullet}] + k_4'[C_2H_6][H^{\bullet}] - k_5'[C_2H_5^{\bullet}][H^{\bullet}] = 0;$$

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{d\tau} = k_3'[C_2H_5^{\bullet}] - k_4'[C_2H_6^{\bullet}][H^{\bullet}] - k_5'[C_2H_5^{\bullet}].[H^{\bullet}] = 0.$$

Prin rezolvarea acestui sistem de ecuații se obține:

$$[CH_3^{\bullet}] = \frac{2k_1'}{k_2'};$$

$$[C_2H_5^{\bullet}] = \frac{k_1'[C_2H_6]}{k_5'[H^{\bullet}]};$$

$$[H^{\bullet}] = \frac{-k_1' + \left(k_1'^2 + 4\frac{k_1'k_3'k_4'}{k_5'}\right)^{1/2}}{2k_4'}.$$

Viteza de descompunere a moleculelor inițiale va fi dată de ecuația diferențială:

$$\frac{-d[C_2H_6]}{d\tau} = k_1'[C_2H_6] + k_2'[CH_3^{\bullet}][C_2H_6] + k_4'[H^{\bullet}][C_2H_6] - k_5'[C_2H_5^{\bullet}][H^{\bullet}].$$

Înlocuind valorile obținute pentru concentrațiile radicalilor se obține final:

$$\frac{-d[C_2H_6]}{d\tau} = \left\{\frac{3}{2}k_1' + \left(\frac{k_1'^2}{4} + \frac{k_1'k_3'k_4'}{k_5'}\right)^{1/2}\right\}\cdot[C_2H_6], \quad (2)$$

de unde rezultă că reacția globală de piroliză a etanului cu formarea de etilenă are ordinul cinetic I, fapt confirmat de datele experimentale.

Deoarece k_1' are o valoare foarte mică, relația (2) se poate scrie sub forma:

$$\frac{-d[C_2H_6]}{d\tau} \cong \left(\frac{k_1'.k_3'.k_4'}{k_5'}\right)^{1/2}\cdot[C_2H_6], \quad (2')$$

relație care este în concordanță cu valorile experimentale ale energiei de activare.

Comparînd relația (2') cu relația (1'), rezultă că viteza de descompunere a etanului este mult mai mică decît viteza de descompunere a altor hidrocarburi, deoarece $k_1' < k_1$, $k_3' < k_3$, iar $k_4' \cong k_2$ și $k_5' \cong k_4$; de aici:

$$\left(\frac{k_1.k_2.k_3}{k_4}\right)^{1/2} > \left(\frac{k_1'.k_3'.k_4'}{k_5'}\right)^{1/2},$$

ceea ce, de asemenea, este confirmat de datele experimentale.

Cele menționate și, mai ales, raportul vitezelor de rupere inițială a legăturilor C—C și C—H în molecula de etan dovedesc că etanul și cu atît mai mult hidrocarburile superioare se descompun după un mecanism radicalic, fără ca în paralel să aibă loc un mecanism molecular.

După cum s-a arătat, unii cercetători [12, 13, 14] presupun că o parte din etan s-ar descompune după un mecanism molecular. Unul dintre argumentele pe care se bazează această presupunere este constatarea experimentală a lui Stavely [12] că viteza minimă la care se ajunge prin creșterea concentrației oxidului de azot este de 8% din viteza reacției neinhibate.

Această viteză remanentă nu dovedește însă un mecanism molecular, ci corespunde probabil raportului dintre viteza reacțiilor radicalice de descompunere în lanț și viteza reacției oxidului de azot cu radicalii, cu formarea de produse nereactive și întreruperea reacțiilor în lanț.

3. Cinetica și calculul cinetic al procesului de piroliză

Cunoașterea ordinului de reacție permite folosirea relațiilor cinetice de ordinul I pentru calculul proceselor de piroliză, făcînd uz de datele din literatura de specialitate pentru valorile numerice ale constantei vitezei de reacție.

Astfel, pentru temperatura de 530°C sînt date [16] următoarele valori ale constantelor de viteză:

etan $k = 0{,}66.10^{-4}$, s^{-1}
propan $k = 3{,}0.10^{-4}$, s^{-1}
n-butan $k = 7{,}5.10^{-4}$, s^{-1}
n-pentan, *n*-hexan, *n*-octan $k = 16{,}6.\ 10^{-4}$, s^{-1}

Pot fi folosite și relațiile empirice care permit calculul constantei vitezei de reacție la diferite temperaturi.

Pentru etan, în intervalul de temperaturi de la 820 la 950°C, a fost dată relația [17]:

$$\log k = 15{,}09 - \frac{74\,000}{2{,}3\,RT},\ s^{-1}$$

pentru propan, pentru temperaturi de peste 700°C [13],

$$\log k = 13{,}46 - \frac{63\,300}{2{,}3\,RT},\ s^{-1}.$$

La folosirea relațiilor cinetice trebuie examinat cu atenție felul cum a fost exprimată conversia la prelucrarea datelor experimentale în scopul determinării constantei de viteză, deoarece în cazul în care conversia nu se exprimă în același mod se vor obține bineînțeles rezultate eronate. În relațiile empirice menționate, constanta corespunde conversiei exprimate în fracțiunea molară de hidrocarbură descompusă.

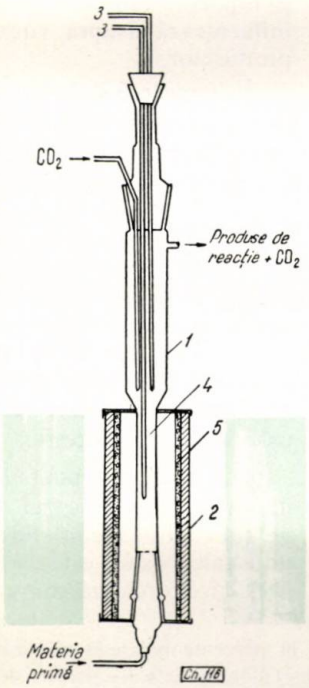


Fig. 5. Aparatul pentru studiul pirolizei în strat fluidizat:
1 — zonă de liniștire; *2* — izolație; *3* — termocupluri; *4* — zonă de reacție; *5* — rezistență pentru încălzire.

Calculul folosind relația cinetică de ordinul I dă rezultate eronate la conversii mari, pe de o parte pentru că în procesul de piroliză iau naștere produse, cum este propilena, care frînează reacția de descompunere, iar pe de altă parte pentru că formarea propilenei și etilenei prin piroliză trebuie considerată, din punct de vedere cinetic, drept proces succesiv, în care etilena sau propilena reprezintă un produs intermediar.

Pentru conversii mari, calculul se poate face utilizînd relația lui A. V. Frost, care ține seama de factorul de frînare și are forma:

$$k = \frac{1}{\tau}\left[\ln\frac{1}{1-x} - \beta x\right],$$

în care:

x este conversia;

β — factorul de frînare, care pentru procesele de piroliză are valoarea 1.

Bineînțeles că valoarea numerică a constantei de viteză în relația lui Frost este alta decît a constantelor date pentru aceeași materie primă, considerînd reacția de ordinul I fără frînare.

O altă cale este de a considera procesul de piroliză drept proces succesiv, în care prima reacție reprezintă descompunerea materiei prime în etilenă, propilenă sau un amestec al acestor hidrocarburi, iar reacția a doua, descompunerea etilenei și propilenei formate în metan, carbon și hidrogen. În acest caz, cunoscînd constantele de viteză pentru cele două procese, considerate drept procese de ordinul I fără frînare, se pot calcula condițiile corespunzătoare conversiei maxime în produs intermediar folosind metoda clasică de calcul al proceselor succesive, și anume:

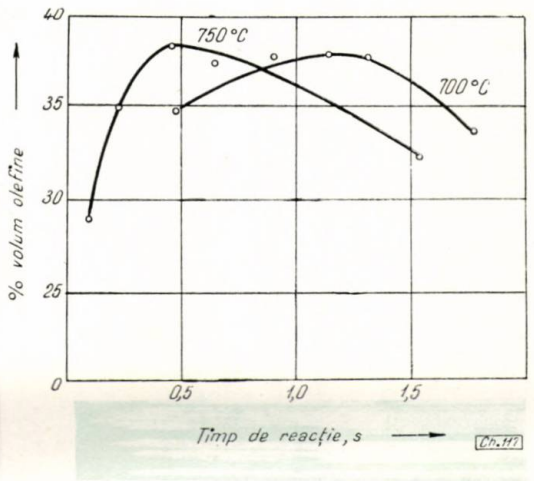


Fig. 6. Rezultate experimentale obținute la piroliza butanului cu 10% propan la 700 și 750°C.

$$\begin{array}{lccc} & A & \xrightarrow{k_1} & B & \xrightarrow{k_2} & C \\ \text{Compoziție inițială:} & 1 & & 0 & & 0 \\ \text{Compoziție după } \tau, \text{ s:} & x & & y & & z \end{array}$$

$$\frac{-dx}{d\tau} = k_1 x;$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1 x - k_2 y;$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2 y.$$

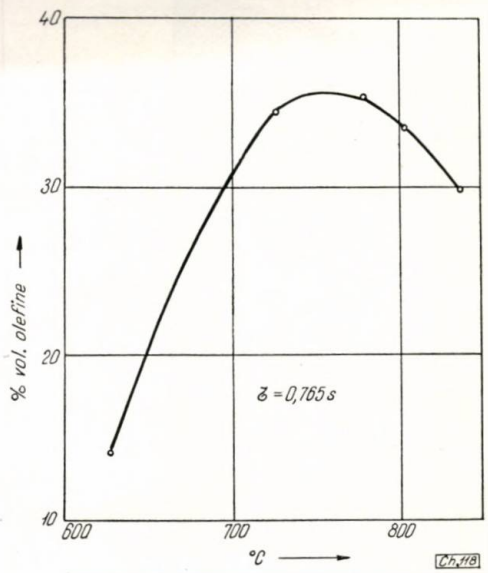


Fig. 7. Rezultate experimentale obținute la piroliza butanului cu un conținut de 10% propan la temperaturi cuprinse între 620 și 830°C.

Rezolvînd sistemul de ecuaţii diferenţiale, pentru produsul intermediar se obţine:

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right).$$

Anulînd derivata, pentru maximul de produs intermediar se obţine:

$$y_{max.} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

$$\tau_{y\,max.} = \frac{\ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}.$$

Cunoscînd deci valorile celor două constante şi felul cum ele variază în funcţie de temperatură, se pot obţine date suplimentare pentru alegerea corectă a condiţiilor de reacţie şi pentru proiectarea corespunzătoare a instalaţiilor.

Dificultatea folosirii relaţiei lui A. V. Frost şi a relaţiilor care reprezintă procesul drept proces succesiv constă în lipsa datelor experimentale privind valorile numerice ale constantelor vitezelor de reacţie corespunzătoare acestor exprimări cinetice ale procesului.

În lucrările noastre, în colaborare cu A. Stoica, în vederea eliminării corecţiilor pentru reacţiile ce se desfăşoară în perioada de încălzire, care constituie o sursă importantă de erori şi presupun cunoaşterea anticipată a energiei de activare, procesul a fost realizat în strat fluidizat, într-un aparat similar cu cel folosit de K. P. Lavrovski [18] (fig. 5).

Într-adevăr, conform calculelor efectuate de autori folosind relaţiile de schimb de căldură în strat fluidizat date de K. P. Lavrovski [19] şi lucrările anterioare ale autorilor privind hidraulica fluidizării [20], se ajunge la concluzia că timpul de încălzire în cazul pirolizei pe nisip de cuarţ cu diametru de 0,1—1 mm este de ordinul miimilor de secundă, deci neglijabil faţă de durata totală a reacţiei, care este de ordinul a 1 s.

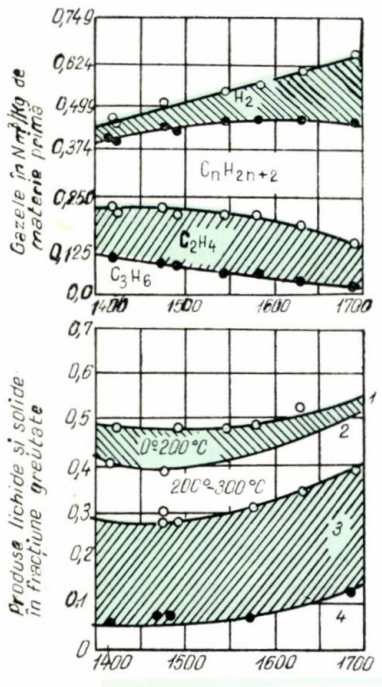
Aparatul permite şi studierea efectului de perete prin modificarea dimensiunilor granulelor de cuarţ, cu toate că trebuie menţionat că ultimele cercetări efectuate [21] au dovedit că reacţia este omogenă şi raportul suprafaţă: volum al zonei de reacţie nu influenţează asupra vitezei ei şi asupra compoziţiei produselor.

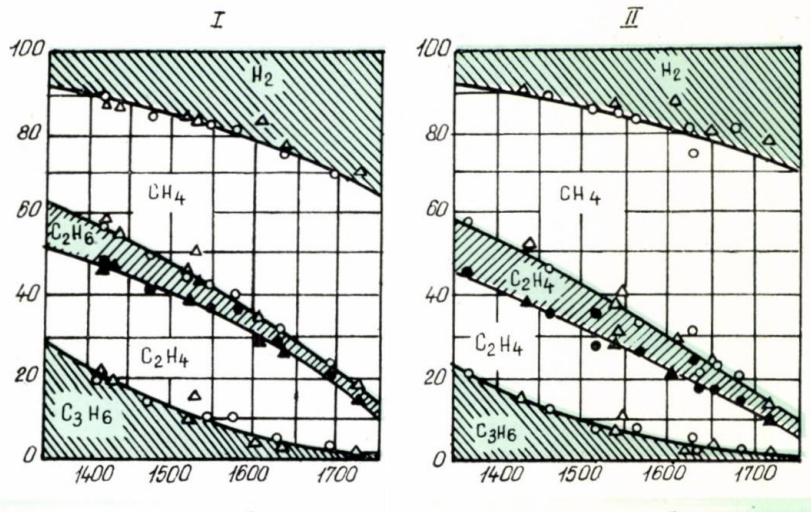
În figurile 6 şi 7 sînt prezentate unele dintre rezultatele experimentale obţinute la piroliza butanului cu un conţinut sub 10% propan, şi anume: în figura 6 este reprezentată variaţia procentului de alchene în funcţie de timpul de reacţie pentru două temperaturi (700 şi 750°C), iar în figura 7, variaţia procentului de alchene în funcţie de temperatură, pentru acelaşi timp de reacţie de 0,765 s. Forma curbelor confirmă caracterul succesiv al reacţiei. Prelucrarea acestor date şi a altor date experimentale care vor fi obţinute va permite determinarea constantelor parţiale de viteză, şi deci calculul procesului, ţinînd seama de caracterul lui succesiv.

O metodă care poate fi recomandată pentru calcule de proiectare în cazul pirolizei fracţiunilor lichide de ţiţei, atunci cînd lipsesc datele cinetice necesare unui calcul exact, este cea propusă de H. R. Linden [22], care corelează conversia şi compoziţia produselor

Fig. 8. Compoziţia gazelor în procente molare la piroliza gazolinei şi fracţiunilor de ţiţei:
I — presiunea totală; $p = 1{,}0-1{,}1$ ata; ● o — fracţiuni de ţiţei cu raportul C: H = 6,39—7,25, $P_x = 0{,}7-0{,}9$ ata; Δ▲ — gazolină C: H = 5,2, $P_x = 1{,}0-1{,}1$ ata; *II* — presiunea totală, $p = 2{,}9-3{,}2$ ata; ●o — fracţiuni de ţiţei C: H = 6,39—7,25, $P_x = 2{,}0-2{,}3$ ata; Δ▲ — gazolină C: H = 5,2, $P_x = 3{,}0-3{,}1$ ata.

Fig. 9. — Compoziţia produselor la piroliza păcurii cu raportul C: H = 7,25, la presiunea parţială $P_x = 0{,}73-0{,}92$ ata:
1 — fracţiunea 0—200°C; *2* — fracţiunea 200—355°C; *3* — fracţiunea cu temperatura de fierbere peste 355°C; *4* — cocs.





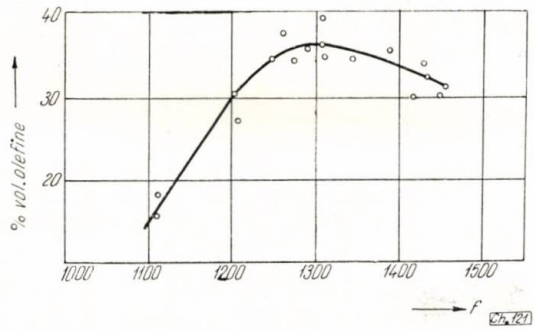
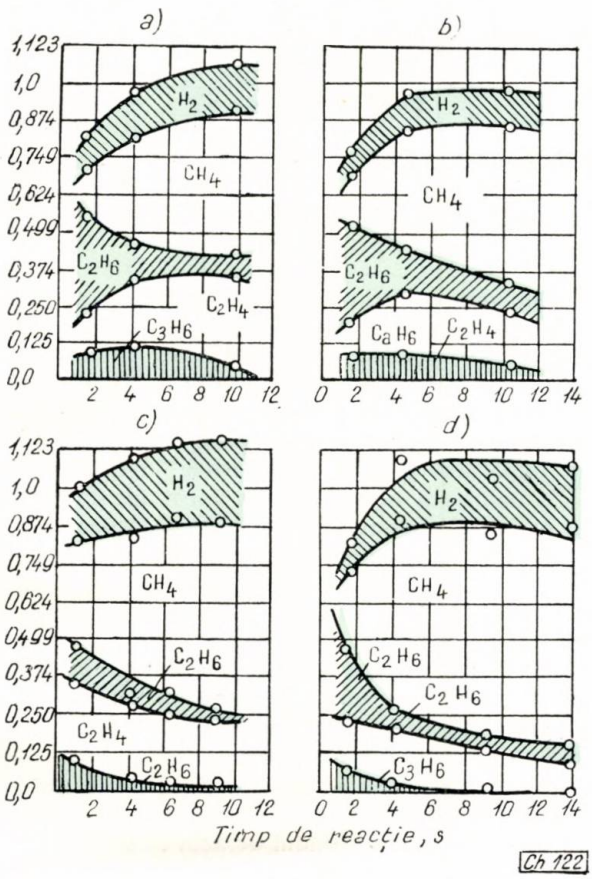


Fig. 10. Corelarea datelor experimentale obținute la piroliza butanului cu 10% propan cu « funcția de asprime a pirolizei» a lui H. R. Linden.

Fig. 11. Compoziția gazelor în Nm^3/kg materie primă la piroliza propanului, în funcție de timpul de reacție: a—760°C, 1 ata; b—760°C, 3 ata; c—815°C, 1 ata; d—815°C, 3 ata.



de descompunere cu o funcție empirică, pe care o denumește « funcție de asprime a pirolizei» f și care este dată de relația:

$$f = T \cdot \theta^{0,06},$$

în care: T este temperatura procesului în °F, iar θ — timpul în s.

H. R. Linden a trasat, pe baza datelor experimentale, nomograme pentru diferite presiuni și diferite materii prime caracterizate prin raportul $\frac{C}{H}$. În figurile 8 și 9 sînt prezentate cîteva dintre aceste nomograme construite pentru fracțiuni lichide de țiței și pentru păcură.

Pentru a controla în ce măsură funcția empirică propusă de H. R. Linden concordă cu rezultatele experimentale, s-au reprezentat în figura 10 rezultatele experimentale obținute de noi în funcție de « funcția de asprime a pirolizei». Abaterile punctelor experimentale permit să se tragă concluzia că metoda propusă de H. R. Linden poate fi recomandată pentru calcule de proiectare.

Se pot folosi, de asemenea, graficele construite de alți cercetători care corelează compoziția produselor finale cu durata reacției pentru diferite temperaturi de lucru. În figura 11 sînt prezentate astfel de grafice pentru piroliza propanului [23].

Bibliografie

1. Rașeev, S. D. Cu privire la posibilitățile de realizare a reacțiilor chimice și calculul echilibrului chimic. Nota I. În: Studii și cercetări de chimie ale Acad. R.P.R., București, nr. 2, febr. 1957.
2. Pauşkin, I. M. şi Vişniakova, T. P. Proizvodstvo olefinosoderjaşcih u goriucih gazov, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., Moskva, 1960.
3. Rașeev, S. D. Cu privire la determinarea posibilității de realizare a reacțiilor chimice și calculul echilibrului chimic. Nota II. În: Studii și cercetări de chimie ale Acad. R.P.R., București, nr. 2, febr. 1957.
4. Rossini, F. și alții. Selected values of physical and thermodinamic properties of hydrocarbons and related compounds. Carnegie Press. Pittsburgh, 1953.
5. Rice, F. O. În: J. Am. Chem. Soc. **53**, 1931, p. 1959.
6. Rice, F. O. și Herzfeld, K. F. În: J. Am. Chem. Soc. **56**, 1934, p. 284.
7. Kosiakov, A. și Rice, F. O. În: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1943, p. 590.
8. Voevodski, V. V. Voprosî himiceskoi kinetiki, cataliza i reakționoi sposobnosti. Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., Moskva, 1955.
9. Steacie, E. W. R. Atomic and free radical reaction. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1946.
10. Farcaș, A. În: Phisical Chemistry of the Hydrocarbons, **5**, nr. 2, febr. 1953.
11. Naghiev, M. F. Himiia, tehnologhiia i rasciot proțesov sinteza motornih topliv, Ed. Acad. de Științe a U.R.S.S., Moskva, 1955.
12. Stavely, L. A. K. În: Proc. Roy. Soc. 162 A, London, 1937, p. 557.
13. Steacie, F. W. R. și Puddington, I. E. În: Con. J. Research, 16 B, 1938, p. 411.
14. Ingold, K. W., Stubbs, J. F. și Hinshelwood, C. N. În: Proc. Roy. Soc. 203 A, London, 1950, p. 486.
15. Cottrel, T. L. The Strenghts of Chemical Bonds, London, 1954.
16. Partington, R. G. În: Faraday Soc. Disc., nr. 2, febr. 1947, p. 114.
17. Watson, K. În: Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 398.
18. Lavrovski, K. P. și Brodski, A. M. În: Mejdunarodnii neftianoi congres **4**, 1956.
19. Lavrovski, K. P. și Brodski, A. M. Dokladî Academii Nauk S.S.S.R., **92**, nr. 5, mai 1959.
20. Rașeev, S. D. Hidraulica stratului fluidizat p. I. În: Studii și cercetări de chimie ale Acad. R.P.R., București, nr. 4, apr. 1957.
21. Davis, H. G. și Williamson, K. D. În: Comunicare la cel de-al V-lea Congres mondial de petrol, New York, 1959, secția IV, Novosti promîslennosti organiceskovo sinteza, nr. 1, ian. 1960, p. 3.
22. Linden, H. R. și alții. În: Am. Gas. Assoc. Proc. **30**, 1948 p. 315.
23. Smith, P. E. În: Illinois Institute of Technology, nr. 6, iun. 1952.

Lucrarea a intrat în redacție la 20.III.1962.

E. Ionescu și Gh. Chiriță

Amonizarea superfosfatului cu amoniac gaz pe talerul de granulare

REFERATIVA
N. 10460/63

Dintre îngrășămintele cu fosfor, superfosfatul este cel mai cunoscut și cu utilizarea cea mai largă în întreaga lume. El este singurul îngrășămînt cu fosfor care se produce în prezent în țara noastră, atingînd o producție de circa 600 000 t/an începînd din anul 1962. Calitățile sale principale sînt: o tehnologie de fabricație relativ simplă, avînd ca urmare un preț de cost coborît, o proporție ridicată în P_2O_5 sub formă de compuși solubili în apă, precum și un conținut apreciabil de alte elemente nutritive: Ca, S și impurități care pot servi ca microelemente: Mn, Mg etc.

Se consideră totuși ca scăderi ale acestui produs concentrația relativ coborîtă în substanțe nutritive asimilabile (16—20% P_2O_5), livrarea sub formă de praf, care duce la pierderi de manipulare apreciabile, cît și aciditatea reziduală relativ mare, care, asociată cu umiditatea pe care o conține, produce aglomerarea sa la încorporarea mecanizată.

Fabricarea acestui produs sub formă de granule a constituit o îmbunătățire a proprietăților fizice ale produsului. Altă modalitate de îmbunătățire a proprietăților fizice ale acestui îngrășămînt este neutralizarea acidității sale libere prin amonizare, asociată de cele mai multe ori cu amestecarea cu alte îngrășăminte cu azot, completate sau nu cu adaosuri de săruri de potasiu sub formă de îngrășăminte mixte.

Sub această formă produsul pune la dispoziția plantelor simultan două sau trei elemente nutritive: azot, fosfor, potasiu, cît și o cantitate apreciabilă de sulf sub formă de sulfat de calciu. Neutralizarea completă a acidității libere prin amonizare face posibilă livrarea în saci a produsului, ceea ce constituie un important progres în folosirea îngrășămintelor.

Amonizarea superfosfatului constituie și un mijloc de înlesnire a granulării sale, prin folosirea căldurii de reacție dintre amoniac și componenții superfosfatului, prin care se reduc cantitățile de apă necesare la granulare și se elimină o parte apreciabilă din umiditatea conținută de granule.

De aceea folosirea amoniacului ca agent de neutralizare prezintă și unele avantaje în tehnologia de granulare, printre care obținerea de granule rezistente, fără uscarea suplimentară a produsului.

Un alt avantaj al amonizării este aportul de azot sub formă amoniacală — cea mai ieftină formă —, prin care se mărește fondul de azot al solului.

Superfosfatul reprezintă un sistem eterogen, care conține ca fază solidă componenții principali:

- fosfat monocalcic monohidratat — $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$;
- fosfat dicalcic dihidratat — $CaHPO_4.2H_2O$;
- sulfat de calciu anhidru — $CaSO_4$;
- fluorapatită (din roca nedescompusă) — $Ca_5(PO_4)_3F$.

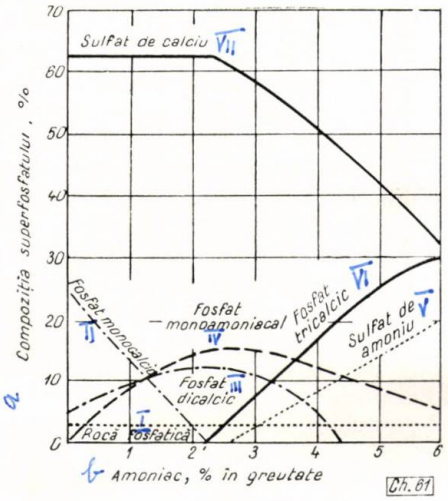


Fig. 1. Variații în compoziția superfosfatului cu creșterea amonizării.

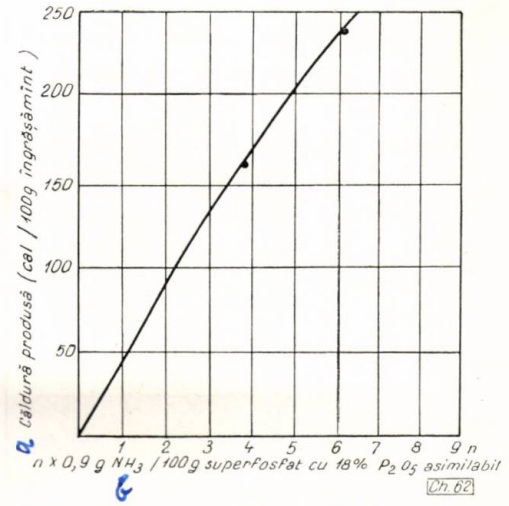


Fig. 2. Căldura de amonizare a superfosfatului.

Faza lichidă este o soluție de acid fosforic, saturată în fosfat monocalcic, de compoziție corespunzătoare condițiilor de echilibru la temperatura și concentrația dată.

Amonizarea superfosfatului simplu decurge, după cantitatea de amoniac folosită, în conformitate cu reacțiile (1, 2):

$$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 \quad (1)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O \quad (2)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4 + 2NH_3 \rightarrow 2CaHPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O \quad (3)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2CaSO_4 + 4NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O \quad (4)$$

Amonizarea moderată a superfosfatului (reacția 1) duce la neutralizarea acidității libere a acestuia. Cantitatea de amoniac necesară neutralizării acidității libere este cea stoechiometrică, adică:

$$\frac{2NH_3}{P_2O_5 \text{ liber}} = \frac{34}{142} = 0{,}24\%\ NH_3/\%\ P_2O_5 \text{ liber.}$$

Neutralizarea acidului liber nu este însoțită de alte reacții, astfel că în sistemul fazic arătat se modifică numai faza lichidă prin înlocuirea acidului fosforic cu fosfat monoamoniacal.

Reacția (1) este exotermă, căldura de reacție fiind de 27 kcal/mol H_3PO_4. Efectul termic al acestei reacții duce la o micșorare a umidității inițiale a superfosfatului de la 14—15 la 8—10% [1].

Reacția (2) are loc la amonizarea mai înaintată a superfosfatului. Cantitatea de amoniac necesară în acest caz va fi de $\frac{NH_3}{P_2O_5} = 0{,}12\%\ NH_3/\%\ P_2O_5$ (ca fosfat monocalcic).

Această reacție decurge prin solubilizarea fosfatului monocalcic și formarea concomitentă a fosfatului monoamoniacal și a fosfatului dicalcic. În urma acestei reacții, fosfatul monocalcic din faza solidă este înlocuit de fosfat dicalcic, iar fosfatul monoamoniacal format se repartizează între faza solidă și cea lichidă, conform echilibrului sistemului, în funcție de temperatura și concentrația soluției.

La amonizarea mai înaintată a sistemului are loc reacția (3), care reprezintă însumarea reacțiilor consecutive de formare a fosfatului diamoniacal și aceea dintre acest fosfat și sulfatul de calciu, cu formare de fosfat dicalcic și sulfat de amoniu. Reacția (3) este posibilă datorită solubilității mai mici a fosfatului dicalcic decît aceea a sulfatului de calciu. Cantitatea de amoniac necesară desăvîrșirii acestei reacții este de două ori mai mare decît aceea necesară pentru reacțiile (1) și (2), adică de 0,48% $NH_3/\%\ P_2O_5$ liber și 0,24% $NH_3/\%\ P_2O_5$ ca fosfat monocalcic.

Formarea fosfatului tricalcic insolubil, conform reacției (4), începe înainte de introducerea întregii cantități de amoniac necesare reacției (3), iar desăvîrșirea ei necesită o cantitate de amoniac totală de 0,72% $NH_3/\%\ P_2O_5$ liber și 0,48% $NH_3/\%\ P_2O_5$ ca fosfat monocalcic.

Formarea de fosfat tricalcic începe încă de la terminarea reacției (2), așa cum se poate constata din figura 1 [2] și din tabela 1 [5].

Reacțiile menționate sînt de asemenea exoterme. Efectul termic al amonizării superfosfatului este prezentat în figura 2 [3].

Tabela 1

COMPOZIȚIA SUPERFOSFATULUI AMONIZAT IN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE AMONIAC FOLOSITĂ PENTRU AMONIZARE [5]

Componenți	NH_3 adăugat, %						
	0	1	2	3	4	5	6
$Ca(H_2PO_4)_2$	25	14,3	3,5	0	0	0	0
$CaHPO_4$	4,5	9,5	12	11,2	5	0	0
$Ca_3(PO_4)_2$	0	0	0	8,2	17,5	25,7	30
$(NH_4)_2SO_4$	0	0	0	2,7	8,5	14	20
$NH_4H_2PO_4$	0	8,9	14,3	15,5	12	9,1	6
$CaSO_4.2H_2O$	62	62	62	58	51	42	32
Substanțe inerte	3	3	3	3	3	3	3

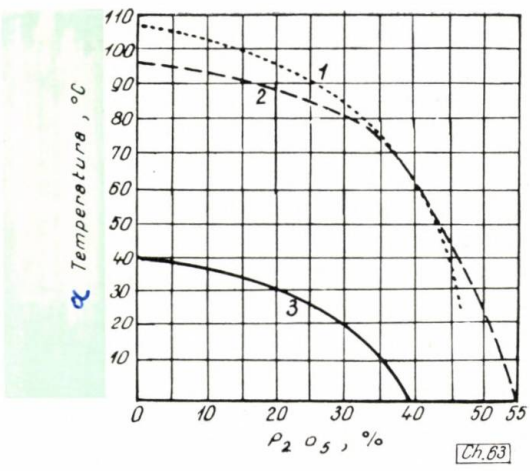


Fig. 3. Trecerea anhidritului în α-semihidrat și dihidrat-anhidrit II în soluțiile de acid fosforic: *1* — anhidrit II stabil; α — semihidrat * metastabil; dihidrat nestabil; *2* — anhidrit II stabil; dihidrat metastabil; α — semihidrat * nestabil; *3* — dihidrat stabil; anhidrit metastabil; α — semihidrat * nestabil.

Creșterea de temperatură rezultată din amonizarea superfosfatului cu amoniac gaz la un raport de 2,85 g NH_3/100 g superfosfat este suficientă pentru ridicarea temperaturii de la 25 la 100°C și pentru evaporarea a 9% din umiditatea prezentă. Și la amonizarea cu soluții de amoniacați s-a determinat creșterea temperaturii cu circa 1°C pentru 0,45 kg NH_3 liber adăugat la 1 000 kg superfosfat, ceea ce corespunde unei creșteri de 65°C la o amonizare normală de 2,85% NH_3.

Pentru a folosi avantajele pe care le prezintă amonizarea concomitentă cu granularea, în cele mai multe instalații, astăzi în funcțiune în diferite țări, cele două operații se execută concomitent [6, 7]. Astfel, se cunoaște din datele din literatura de specialitate că granularea pulberilor solide se face numai în prezența unei cantități de fază lichidă, care depinde de mai mulți factori, printre care: natura și forma materialului solid care trebuie granulat, mărimea particulelor [4], uneori temperatura materialelor, tensiunea superficială a liantului etc. Pe de altă parte, rezistența mecanică a granulelor necesară manipulărilor, fără deteriorarea acestora, poate fi asigurată prin crearea unor punți de săruri solide, care să lege particulele materialului care trebuie granulat, obținute la un conținut minim de apă [5].

Toate acestea au dus la folosirea unei tehnici de lucru în granularea îngrășămintelor complexe sau a superfosfatului, care prevede formarea granulelor cu ajutorul cantității minime de fază lichidă, formată din soluții de săruri cu creșteri mari de solubilitate la temperaturi ridicate. Granulele astfel formate, cu conținut minim de umiditate, sînt plastice la temperaturi ridicate, dar se întăresc prin răcire.

Un astfel de mod de lucru s-a adoptat la granularea cu amonizarea superfosfatului fie în instalații cu tambur [7], fie în instalații cu taler, pentru obținerea îngrășămintelor mixte. Sărurile solubile care intră în compoziția fazei lichide sînt: ureea (cu solubilitatea 39% la 0°C și 87% la 100°C), azotatul de amoniu (54% la 0°C și 89% la 100°C).

Printre sărurile a căror solubilitate variază mult cu temperatura, trebuie însă considerat și fosfatul monoamoniacal, obținut prin amonizarea superfosfatului; solubilitatea acestuia este de 18% la 0°C și de 63% la 100°C. De asemenea, sulfatul de amoniu, care se obține la folosirea acidului sulfuric ca lichid de umezire a superfosfatului în timpul granulării, mărește conținutul de săruri solubile al fazei lichide.

Cantitatea de apă necesară granulării superfosfatului amonizat, după unii cercetători de 15%, poate fi redusă la 3%, în cazul unor adaosuri de 40% azotat de amoniu, prin încălzirea amestecului la 93°C. Faza lichidă, care reprezintă 15% din amestec în timpul granulării, scade la numai 7% după răcirea granulelor [9].

Din cele arătate rezultă necesitatea răcirii acestui fel de îngrășămînt granulat. Aceasta se obține fie prin depozitarea cu vînturare a granulelor timp de 1—3 zile, fie trecînd produsul granulat cald printr-un sistem de răcire, în contracurent cu aerul rece.

Răcirea superfosfatului amonizat este necesară și din alte cauze. Astfel, retrogradarea fosfaților asimilabili în forme insolubile are loc în timpul depozitării produsului cald, chiar de la o amonizare moderată (1,7% NH_3), în timp ce prin răcire prealabilă retrogradarea nu începe la o amonizare mai mică de 2,6% NH_3 (conținut de amoniac raportat numai la P_2O_5 asimilabil).

Un factor important care contribuie la întărirea granulelor de superfosfat amonizat după răcire este hidratarea unor componenți ca anhidritul în formele stabile la temperatură și aciditate coborîte, conform diagramei din figura 3 [2].

Prin aceasta, conținutul de umiditate higroscopică scade mai mult, contribuind astfel la mărirea rezistenței mecanice a granulelor neuscate, datorită cristalizării unei cantități suplimentare de săruri solubile.

Încercări de laborator și experimentale

Datele succint redate din literatura de specialitate au stat la baza unor încercări de laborator și experimentale, efectuate în aparate de granulare cu taler.

Încercările de laborator s-au efectuat pe un granulator-taler cu diametrul de 300 mm și înălțimea de 60 mm, prevăzut cu o treaptă cu diametrul de 400 mm și înălțimea de 50 mm. Turația a fost de 40 rot/min, iar înclinarea de 46°.

Lucrările s-au efectuat cu superfosfat fabricat la uzinele de îngrășăminte chimice «Valea Călugărească» din fosfat din R.D. Vietnam, cu următoarea compoziție:

umiditate = 9%;
P_2O_5 liber = 7,2%;
P_2O_5 solubil în apă = 18,7%.

Superfosfatul s-a granulat pe taler, prin stropire cu apă, în șarje mici; umiditatea granulelor s-a mărit astfel la 13,8%.

La primele probe s-a introdus o cantitate moderată de amoniac, cu scopul neutralizării acidității libere.

Amoniacul gaz s-a introdus printr-o țeavă perforată sub stratul de granule în rostogolire, cu un debit astfel ales ca amonizarea să dureze circa un minut — timp de ședere comparabil cu cel din talerul industrial. Temperatura granulelor s-a mărit de la 20 la 44—46°C, prin efectul termic al amonizării. Granulele au avut următoarele caracteristici:

Timp, h	Umiditate, %	P_2O_5 liber, %	P_2O_5 solubil în apă, %	Rezistență la compresiune R_c, g
După o oră de la amonizare	12,65	2,1	17,44	40
După o zi de la amonizare	12,45	—	—	43

Într-o altă probă superfosfatul praf cu compoziția: umiditate = 9%; P_2O_5 liber = 6,82%; P_2O_5 solubil în apă = 17,2%, granulat cu apă, s-a amonizat apoi cu o cantitate mărită de amoniac, însă cu o aceeași viteză de amonizare, în timp de două minute.

Produsul a avut următoarele caracteristici în ziua amonizării:

umiditatea: 13,10%;
P_2O_5 liber: 0,25%;
P_2O_5 solubil în apă: 14,10%;
N: 1,98%;
R_c: 63 g.

Din primele încercări s-a constatat că rezistența granulelor era nesatisfăcătoare; de aceea s-a căutat să se mărească cantitatea de săruri solubile în fază lichidă, prin granularea cu acid sulfuric, urmată de amonizare.

În acest scop s-a folosit acid sulfuric de 10 și 35%. Umiditatea mare a granulelor obținute în prima variantă, de 16,8%, a dus la rezistențe slabe; rezistența a fost de 31 g în ziua preparării și de 57 g după cinci zile de păstrare; în a doua variantă, deși umiditatea granulelor era întrucîtva mai mică (14,4%), rezistența de 43 g din prima zi a crescut numai la 95 g după trei zile.

Tot în vederea reducerii cantității de umiditate a granulelor și pentru încercarea posibilității folosirii soluțiilor de amoniac la amonizare, s-au efectuat probe de granulare cu soluții de diferite concentrații. Compoziția superfosfatului praf și a granulelor obținute a fost următoarea:

4 sz. TÁBLÁZAT

		Umiditate, %	P_2O_5 liber, %	P_2O_5 solubil în apă, %	P_2O_5 asimilabil, %	P_2O_5 total, %	N, %	R_c, g
Superfosfat		8,1	6,4	15,9	17,1	21,1	—	—
Superfosfat granulat cu soluție de amoniac 25%								
— după zile păstrare	1	19,4	—0,64	5,4	—	—	3,78	232
	3	19,3	—	—	—	—	—	280
	11	19,3	—	—	—	—	—	286
— cu soluție de amoniac 16%	1	17,9	—0,47	12,6	—	—	1,8	170
	2	17,6	—	—	—	—	—	189
	15	17,3	—	—	—	—	—	340
— cu soluție de amoniac 5%	1	15,5	2,60	14,4	—	—	0,67	32
	2	15,5	—	—	—	—	—	53
	13	15,4	—	—	—	—	—	63

Din rezultatele astfel obținute s-au putut trage mai multe concluzii utile lucrărilor ulterioare.

Astfel, la amonizarea cu soluții de amoniac, umiditatea produsului crește cu concentrația soluției. Aceasta se datorește temperaturii relativ coborîte obținute la amonizare, care a necesitat o cantitate mai mare de apă pentru obținerea fazei lichide de granulare.

Umiditatea produsului scade cu reducerea concentrației soluției, dar în aceeași măsură cresc și aciditatea liberă și P_2O_5 solubil în apă (ca fosfat monocalcic).

Rezistența granulelor atinge un optim pentru soluția de 16% NH_3 și crește cu timpul de păstrare, deși umiditatea produsului, determinată prin uscarea în etuvă, nu se modifică. Aceasta pune în evidență reducerea umidității libere prin fixarea unei părți din umiditatea totală ca apă de hidratare a fosfatului dicalcic format și a anhidritului preexistent.

Pentru obținerea unui efect termic superior, s-au efectuat încercări în care granulele obținute cu adaos de acid sulfuric s-au amonizat concomitent cu amoniac gaz pe taler.

Superfosfatul praf cu compoziția indicată s-a granulat cu acid sulfuric de 35% și s-a amonizat cu amoniac gaz, atingîndu-se o temperatură de regim de 57°C.

Caracteristicile produsului granulat și amonizat au fost satisfăcătoare:

Timp, h	Umiditate, %	P_2O_5 liber, %	P_2O_5 solubil în apă, %	N, %	R_c, g
După 1 oră	11,59	—0,98	14,5	—	543
După 2 ore	—	—	—	—	690
După 20 ore	—	—	—	—	1 030
După 7 zile	11,20	—	—	2,8	1 135

Două încercări în care granularea s-a făcut prin stropire concomitentă cu acid sulfuric de 62% și soluție de amoniac 25% (temperatura 53—56°C) au dat următoarele rezultate:

Încercarea	Umiditate, %	P_2O_5 liber, %	P_2O_5 solubil în apă, %	N, %	R_C, g după 2 ore	R_C, g după 1 zi	R_C, g după 2 zile	R_C, g după 3 zile
I	16,3	−0,57	14,2	1,90	150	252	320	320
II	16,7	−0,85	12,8	2,1	223	267	342	372

Din datele menționate se constată că pentru obținerea unor rezistențe mecanice bune, după un timp scurt de depozitare, este necesar ca produsul să îndeplinească concomitent mai multe condiții: o neutralizare completă a aciditătii libere, cu începerea reacției dintre fosfatul monocalcic și amoniac, dar și un conținut moderat de umiditate (sub 11%).

În acest caz, rezistențele la compresiune ating valori mari chiar de la ieșirea superfosfatului din granulator, dar acestea cresc încă în primele zile de depozitare, pe seama hidratării componenților indicați. Pentru a se verifica dacă adaosul de acid sulfuric este obligatoriu pentru obținerea de granule rezistente, s-a efectuat granularea numai cu o soluție de 8% NH_3, continuînd amonizarea cu amoniac gaz.

Produsul obținut a avut următoarele caracteristici:

Materie primă	Umiditate, %	P_2O_5 liber, %	P_2O_5 solubil în apă, %	P_2O_5 asimilabil, %	P_2O_5 total, %	N, %	R_C, g după 1/2 oră	R_C, g după 1 zi
Superfosfat								
— praf	12,1	8,2	16,4	18,0	19,6	—	—	—
— granulat	12,8	−0,91	10,5	16,4	17,9	2,47	170	1 000

Din datele arătate se constată că, în cazul unei amonizări suficiente și al unei umidități moderate, produsele obținute se întăresc repede, chiar fără adaos de acid sulfuric. Din analiza completă prezentată se constată că raportul P_2O_5 asimilabil: P_2O_5 total se menține neschimbat după amonizare (92%), în timp ce P_2O_5 solubil în apă scade pe măsură ce are loc reacția dintre fosfatul monocalcic și amoniac.

Încercările de laborator nu au dat indicații suficiente asupra posibilităților folosirii căldurii de reacție pentru uscarea mai înaintată a produsului. De asemenea, datorită grosimii mici a stratului de granule deasupra dispozitivului de amonizare nu s-au putut trage concluzii asupra pierderilor de amoniac în proces. De aceea s-au considerat necesare încercări într-o instalație experimentală. Instalația a fost formată dintr-un taler cu diametrul de 800 mm, cu înălțimea de 200 mm, prevăzut cu un guler lat de 100 mm și înalt de 100 mm. Turația talerului era reglabilă, ca și unghiul de înclinare. S-a adaptat o hotă deasupra unei porțiuni din guler, de la care gazele cu amoniac de pe guler erau trase printr-un sistem de vase de spălare cu acid sulfuric pentru reținerea amoniacului. Ca și în cazul lucrărilor de laborator, superfosfatul praf s-a trecut pe o sită de 1,5 mm înainte de granulare. Datorită rezultatelor bune obținute în laborator cu amoniac gaz, încercările s-au făcut numai în acest mod. Ca lichid de stropire s-au folosit atît apa cît și acidul sulfuric de 35% sau acidul fosforic de 57%. Amoniacul s-a introdus întîi sub stratul de granule care treceau pe guler; apoi, constatîndu-se că au loc pierderi apreciabile de amoniac datorită atît timpului scurt de amonizare cît și absorbției incomplete a NH_3 în granule, s-a adoptat în încercările următoare un mod de lucru asemănător celui practicat pentru amonizarea amestecurilor de îngrășăminte, adică prin introducerea amoniacului în superfosfatul praf, în timpul granulării lui pe taler. Aceasta a modificat complet mersul amonizării, pierderile de amoniac fiind cuprinse în mod obișnuit între 1 și 6%. Granularea s-a îmbunătățit radical, datorită reglării fazei lichide mai mult prin temperatură decît prin adaos de lichide, granulele fiind cuprinse aproape complet între 1,5 și 4 mm. Rezistența mecanică a granulelor s-a mărit la valorile optime obținute în laborator. În tabela 2 se prezintă rezumativ condițiile de lucru și rezultatele obținute în încercările experimentale. Din datele prezentate în această tabelă se constată că, datorită ridicării temperaturii granulelor la peste 70°C, umiditatea granulelor a fost în general sub 10%. În aceste condiții, rezistența mecanică a depins în special de gradul de amonizare, considerat minim de 2,2% N. De fapt, gradul de amonizare depinzînd de aciditatea totală, acidul fosforic liber sau acidul sulfuric adăugat la granulare a mărit conținutul de N în unele cazuri mult peste această valoare. Criteriul mai sigur pentru definirea amonizării suficiente devine în acest caz neutralizarea aciditătii libere, care marchează începutul reacției dintre fosfatul monocalcic și amoniac.

Din tabela 3, în care se prezintă compoziția produselor granulate obținute în instalația experimentală, se constată că granulele obținute cu acid sulfuric și amonizate au avut un conținut de P_2O_5 solubil în apă cuprins între 13 și 14%, P_2O_5 asimilabil între 16,5 și 17,5%, P_2O_5 total între 18 și 19%. Conținutul de N solubil în apă a fost cuprins între 2,1 și 3,2%, iar de N total între 2,2 și 3,2%. Raportul P_2O_5 solubil în apă/P_2O_5 total a fost cuprins între 72 și 77%, iar P_2O_5 asimilabil/P_2O_5 total între 92 și 93%. O compoziție mult diferită a avut produsul obținut prin granularea cu acid fosforic concentrat, cu care s-a obținut superfosfat granulat îmbogățit, cu 27% P_2O_5 total, 26% P_2O_5 asimilabil, 20% P_2O_5 solubil în apă și 4% N.

Datele obținute în laborator și în instalația experimentală au servit încercărilor de granulare pe talerul industrial.

Tabela 2

DATE ASUPRA ÎNCERCĂRILOR DE AMONIZARE ÎN GRANULATORUL-TALER EXPERIMENTAL

Numărul încercării I	Condiții de lucru, NH_3 g / 100 g superfosfat II	Granulat cu: III	Locul alimentării cu amoniac IV	Temperatură, °C V: taler, T	guler, G	Compoziția produsului VI: umiditate VI/1	P_2O_5 liber VI/2	P_2O_5 solubil în apă VI/3	N VII	R_C, g: la producere VIII	la 24 ore IX	Pierderi NH_3, % X
1	6,80	apă	*G*	—	49	10,9	0,9	15,6	1,28	410	500	77
2	2,45	apă	*G*	—	70	10,2	0,7	15,5	1,79	230	330	11
3	2,50	apă	*G*	—	—	10,9	2,6	16,2	1,21	—	150	31
4	1,60	apă	*G*	—	55	10,4	2,5	16,4	1,26	120	—	4
5	3,96	H_2SO_4	*G*	—	55	10,2	0,64	14,7	1,94	180	—	40
6	3,27	H_2SO_4	*G*	—	62	10,2	0,4	14,5	2,07	260	—	23
7	3,40	H_2SO_4	*G*	—	75	11,5	3,2	14,7	1,44	—	130	48
8	2,53	H_2SO_4	*G*	—	72	12,0	0,8	13,9	—	360	365	—
9	2,83	H_2SO_4	*T*+*G*	64	62	8,3	0,6	14,4	2,2	370	920	5
10	4,02	apă	*T*+*G*	60	60	14,3	−0,8	7,1	2,8	350	—	15
11	4,28	H_2SO_4	*T*	70	—	8,5	−0,6	12,1	2,83	830	1 150	19
12	4,50	apă	*T*	55	—	14,9	−1,5	8,0	—	270	950	—
13	3,81	H_2SO_4	*T*	68	53	8,6	−0,4	12,5	2,89	700	1 000	2
14	3,52	H_2SO_4	*T*	70	53	8,6	−0,4	12,5	2,89	550	720	0
15	4,20	H_2SO_4	*T*	72	52	9,0	−0,8	11,1	3,29	700	860	4
16	2,63	H_2SO_4	*T* *	—	—	7,4	−0,2	11,8	2,35	600	1 160	—
17	2,45	H_2SO_4	*T*+*G*	52	68	10,4	0,1	13,5	2,24	660	1 200	—
18	2,89	H_2SO_4	*T*	75	62	10,4	0,7	13,3	2,56	710	730	—
19	2,65	H_2SO_4	*T*	75	60	9,1	0,4	14,4	2,39	430	730	—
20	3,53	H_2SO_4	*T*	65	—	10,6	0,2	14,6	2,70	950	1 440	6,5
21	4,3	H_2SO_4	*T* *	68	59	10,6	−0,4	11,9	3,21	550	909	9
22	5,5	H_3PO_4	*T* *	75	—	10,6	−0,6	20,0	4,48	1 060	1 730	1
23	3,53	H_2SO_4	*T* *	72	63	9,5	0,24	13,6	2,77	830	1 080	4
24	4,14	H_2SO_4	*T*	—	72	8,6	−0,6	11,9	3,85	—	—	—

*T** — două duze de amoniac pe taler.

Tabela 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SUPERFOSFATULUI AMONIZAT ÎN INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

Numărul probei I.	Umiditatea II	P_2O_5: liber III	solubil în apă IV	asimilabil V	total VI	N: solubil în apă V	total VI	N total / N solubil în apă VII	P_2O_5 solubil în apă / P_2O_5 total VIII	P_2O_5 asimilabil / P_2O_5 total IX
1	7,95	−0,20	13,48	17,09	18,85	2,12	2,24	1,06	72	93
2	7,25	+0,65	14,09	17,18	18,55	2,37	2,59	1,09	76	93
3	7,18	−0,25	13,83	17,59	19,13	2,24	2,39	1,07	72	92
4	8,10	+ 0,81	13,80	16,93	18,63	2,49	2,70	1,08	74	93
5	6,44	−0,25	12,93	16,45	17,84	3,17	3,21	1,01	72	92
6	9,16	+0,65	13,71	16,44	17,44	2,78	2,77	1,00	77	93
7*	8,30	−0,59	20,44	25,73	27,28	3,99	4,48	1,12	75	94

* Granulat cu acid fosforic concentrat (57% P_2O_5 total)

Interpretarea rezultatelor

Pentru aplicarea datelor din literatura de specialitate la rezultatele obținute, se vor da cîteva exemple.

1. În laborator s-a amonizat cu soluție amoniacală superfosfat cu compoziția: umiditatea = 8,1%; P_2O_5 liber = 6,4%; P_2O_5 solubil în apă = 15,9%, obținîndu-se un produs cu umiditatea = 17,9%; P_2O_5 liber = −0,47%, P_2O_5 solubil în apă = 12,6%, N = 1,8%.

Ținînd seama de umiditatea obținută prin granulare și de amoniacul introdus $\left(\frac{1,8\ N}{0,82} = 2,2\%\ NH_3\right)$, superfosfatul se diluează în raportul $\frac{79,9}{91,9}$ în ceea ce privește P_2O_5 liber și P_2O_5 solubil în apă, respectiv la 5,6 și 13,8%.

Cantitatea de NH_3 necesară, conform reacției (1), este de $5,6 \times 0,24 = 1,34$, iar pentru reacția (2): $(13,8-5,6) \cdot 0,12 = 8,2 \times 0,12 = 0,98$. Cantitatea de NH_3 necesară pentru desăvîrșirea reacției (1) și (2) însumează deci $1,34 + 0,98 = 2,32$ NH_3, față de 2,2 găsit analitic, ceea ce arată că reacția (2) a decurs aproape complet. Componenții fazei solide sînt: sulfatul de calciu, fosfații mono și dicalcic și fosfatul monoamoniacal, iar componenții fazei lichide: apa și fosfatul de amoniu. Considerînd umiditatea ca apă higroscopică, granulele vor conține o cantitate de fază lichidă variabilă cu temperatura, astfel:

Temperatura, °C	25	50	75
Solubilitatea:			
în 100 g apă	40	72	112
în 17,9 g apă	7,1	12,9	20
Cantitatea de fază lichidă maxim posibilă	25,0	30,8	37,9

Ținînd seama de cantitatea de fosfat de amoniu corespunzătoare la conținutul de N ($8{,}2 \times N\% = 14{,}8$), rezultă că la temperatura de 50°C aproape tot fosfatul de amoniu va fi în soluție, iar la 25°C, numai jumătate din acesta. Faza lichidă la ambele temperaturi este prea mare pentru a asigura rezistența mecanică necesară, care este într-adevăr de 170 g. Mărirea acesteia după 15 zile de păstrare se poate atribui hidratării parțiale a anhidritului.

2. În al doilea exemplu, se prezintă un produs obținut în instalația experimentală cu compoziția: umiditatea = 10,9; P_2O_5 liber = 0,9; P_2O_5 solubil în apă = 15,6; N = 1,28.

Prezența acidității libere indică aici o amonizare incompletă conform reacției (1). Faza lichidă va fi formată deci din acid fosforic și fosfat de amoniu; cantitatea de fosfat de amoniu va fi: $1{,}28 \times 8{,}2 = 10{,}5\%$.

Soluția saturată de fosfat de amoniu va conține 4,4 g fosfat de amoniu la 25°C și 7,8 la 50°C și va reprezenta 15,3%, respectiv 18,7% din superfosfat. Ținînd seama și de acidul liber existent în faza lichidă, de $\frac{0{,}9}{0{,}725} P_2O_5 = 1{,}2\ H_3PO_4$, faza lichidă va fi de 16,5%, respectiv 19,9%.

Această cantitate de fază lichidă este încă mare pentru a asigura o rezistență mulțumitoare granulelor, care nu a depășit 500 g.

3. În alt exemplu, cu date obținute în instalația industrială, s-a folosit superfosfat cu umiditatea = 13,4%; P_2O_5 liber = 5,7%; P_2O_5 solubil în apă = 15,05%, și s-au obținut granule cu umiditate = 9,6%; P_2O_5 liber = −0,52%; P_2O_5 solubil în apă = 10,08%; N = 1,94%.

Ținînd seama, ca în exemplul 1, de umiditatea și amoniacul introdus, conținutul în aciditate și P_2O_5 solubil în apă rămîn practic egale în cele două forme ale superfosfatului.

Cantitatea de amoniac necesară este 1,36 g, conform reacției (1) și 1,13 g, conform reacției (2), adică în total 2,49 g, în timp ce produsul conține numai 2,37 g NH_3. Componenții sînt, ca și în primul exemplu, sulfat de calciu, fosfat monocalcic și fosfat de amoniu în faza solidă, apă și fosfat de amoniu în faza lichidă.

După același raționament se obțin următoarele cantități de fază lichidă: 14,4% pentru 25°C și 17,5% pentru 50°C.

Rezistența granulelor a fost satisfăcătoare, de 1 050 g, la răcirea probei. Rezultă că faza lichidă maximă admisă este de 14,5% la temperatura normală.

Concluzii

Din cele arătate se desprind următoarele concluzii:

— Granularea concomitentă cu amonizarea superfosfatului pe taler se poate îmbina în mod avantajos din punct de vedere tehnologic, deoarece, folosind căldura de reacție și solubilitatea componenților care iau naștere prin amonizare, se va da o elasticitate mai mare procesului de granulare, prin mărirea proporției de fază lichidă.

— În acest scop este recomandabil ca amoniacul să se introducă pe taler, deoarece prin efectul termic arătat se poate reduce la minimum adaosul de lichide de granulare.

— Ca lichid de granulare se poate folosi apa, apa amoniacală sau, mai bine, acidul sulfuric de concentrație obișnuită în tehnologia de fabricare a superfosfatului (circa 70%).

— Condițiile pentru obținerea unor produse, rezistente mecanic, fără uscare, sînt: o umiditate minimă (sub 10%), un conținut de azot corespunzător reacțiilor (1) și (2) — în general peste 2% —, astfel ca aciditatea liberă să fie complet neutralizată.

— Datorită solubilității componenților, variabilă cu temperatura, este necesar ca produsul să fie răcit la temperaturi sub 30°C, ceea ce se realizează fie trecîndu-l printr-un răcitor cu aer, fie depozitîndu-l două zile, cu vînturare, înainte de ambalare.

— Rezistența mecanică, satisfăcătoare în aceste condiții de fabricație, crește prin depozitare, datorită hidratării unor componenți ca fosfatul dicalcic și sulfatul de calciu, formați prin amonizare sau preexistenți.

— Produsul recirculat, provenit de la sitare, trebuie adus la o granulație sub 2 mm. El are un rol pozitiv în fabricație, corectînd umiditatea și aciditatea prea mare care se pot obține accidental în fabricația superfosfatului praf.

— Granularea cu amonizarea superfosfatului prezintă avantaje economice, deoarece azotul din produs se află sub forma cea mai ieftină, și fabricația se simplifică prin eliminarea cheltuielilor de uscare.

Bibliografie

1. Cepeleveţki, M. L. şi Bruţkus, E. M. Superfosfatul. Goshimizdat, Moscova, 1958.
2. Waggaman, W. H. Phosphoric acid, Phosphates and phosphatic Fertilizers, New York, 1952.
3. Van Wazer, J. R. Phosphorus and its Compounds. Vol. II, London, 1961.
4. Klatt, H. Reglarea granulatoarelor. În: Zement-Kalk-Gips, nr. 4, apr., 1958, p. 144.
5. Benari, S. Date noi privind îngrăşămintele concentrate, mixte şi complexe. Vol. I, I.D.T., Bucureşti, 1961.
6. Haines, H. W. ş.a. Fabricarea îngrăşămintelor granulate prin amonizare continuă. În: Chimie et industrie 77, nr. 2, febr. 1957, p. 312–322.
7. *** Noi tipuri de instalaţii cu randament mare pentru îngrăşăminte granulate. În: Chemical Engineering **63**, nr. 8, aug. 1956, p. 128–132.
8. *** Instalaţia Houde progresează — un nou granulator-taler. În: Comercial Fertilizer and Plant Food Industry m.b., iun. 1959.
9. Hardesty, O. J. ş.a. Efectele formulării asupra granulării îngrăşămintelor. În: Journ. of Agric. and Food Chem. **4**, nr. 1, ian. 1956, p. 60–63.
10. Dahlgren, S. E. Transformările sulfatului de calciu în superfosfat, În: Journ. of Agric. and Food Chem. **8**, nr. 5, sept.–oct. 1960, p. 411–412.

Alchilamine superioare din acizi proveniți de la oxidarea parafinei

Rodica Stoica și Angela Lupu

Alchilaminele superioare, produse tensioactive cationice, prezintă importanță economică, fiind utilizate în principal în industria minieră ca agenți colectori pentru flotație (pentru potasiu și plumb), în industria textilă, celuloză și hîrtie ca antistatici, în industria rutieră ca emulgatori pentru bitumuri și ca inhibitori de coroziune. De asemenea, servesc ca materie primă la prepararea sărurilor cuaternare de amoniu și a compușilor tensioactivi neionici.

Alchilaminele se fabrică la scară industrială, materia primă folosită fiind acizii grași naturali. În ultimii ani au apărut informații succinte în literatura de specialitate [1] privind prepararea lor din acizi proveniți de la oxidarea hidrocarburilor parafinice. Fabricarea lor în țara noastră prezintă interes, deoarece baza de materii prime este asigurată prin producerea acizilor sintetici.

În lucrarea de față se prezintă un procedeu de obținere a alchilaminelor superioare primare în condiții ușor industrializabile.

Fabricarea industrială a alchilaminelor superioare se bazează pe hidrogenarea catalitică a nitrililor corespunzători, care se obțin prin reacția acizilor cu amoniac la temperatură înaltă, fie în fază lichidă [2, 3], fie în fază de vapori [4, 5].

Pentru sintetizarea alchilaminelor superioare s-a ales hidrogenarea catalitică a nitrililor obținuți din acizi grași sintetici și amoniac, în fază lichidă.

Sinteza alchilaminelor are loc după succesiunea de reacții:

$$R - COOH + NH_3 \rightleftarrows R\,COONH_4 \quad (1)$$

$$R - COONH_4 \rightleftarrows R\,CONH_2 + H_2O \quad (2)$$

$$2R - CONH_2 \rightarrow R\,CN + R\,COOH + NH_3 \quad (3)$$

$$R\,CN + 2\,H_2 \rightarrow R - CH_2 - NH_2 \quad (4)$$

Reacțiile (1)—(3) se realizează într-o singură etapă. Acidul format în reacția (3) reintră în reacție, ciclul repetîndu-se pînă la transformarea sa totală.

Formarea unui procent cît mai mic de amine secundare, inactive ca agenți de flotație, este realizată prin conducerea hidrogenării în prezența amoniacului sau a altor substanțe bazice [reacția (4)].

Partea experimentală

Acizii sintetici distilați, proveniți de la fabrica SIN, fracțiunea C_7—C_9 și C_{10}—C_{22}, au următoarele caracteristici:

Fracțiunea de acizi	Indice de aciditate, mg KOH	Indice de saponificare, mg KOH	Nesaponificabile, %	Densitate, g/cm³
C_7 — C_9	370—380	375—385	0,5	0,914 (20°C)
C_{10}—C_{22}	225—235	230—240	5	0,867 (50°C)

Instalația pentru prima fază — prepararea nitrililor — se compune dintr-un vas cu patru gîturi prevăzut cu agitator, un termometru, un tub pentru introducerea amoniacului, un refrigerent ascendent termostatat la 120°C pentru a evita distilarea nitrililor inferiori în timpul reacției și un vas pentru captarea apei.

Hidrogenarea se efectuează într-o autoclavă de V2A, așezată pe un leagăn basculant și prevăzută cu termocuplu, manometru, ventile de introducere și evacuare a hidrogenului.

Analiza acizilor cuprinde determinarea prin metode uzuale a indicelui de aciditate, a indicelui de saponificare, a conținutului în nesaponificabile, a densității și a viscozității.

Analiza nitrililor comportă determinarea conținutului în azot total după K j e l d a h l, a indicelui de saponificare și a punctului de picurare după U b e l h o d e.

Analiza alchilaminelor se face prin dozarea conținutului în azot aminic cu HCl 0,1 *n*, în prezența indicatorului Tashiro, a indicelui de amină prin titrare cu acid percloric [6] și a aminelor secundare, potențiometric [7].

Catalizatorul folosit la hidrogenarea nitrililor este nichel-Raney W_7 preparat după Adkins-Billica [8].

Sinteza nitrililor se efectuează prin barbotarea amoniacului prin masa de acizi (eventual în prezența unor agenți de deshidratare cu silicagel, acid fosforic, alumină), urmărind desfășurarea reacției prin dozarea acidității. Produsul de reacție se distilă fracționat la 2 mm col. Hg.

Hidrogenarea nitrililor la amine se realizează la presiunea de 25—50 at cu 3% catalizator, în prezența dizolvanților (etanol, metanol) pentru a face mai fluid amestecul de reacție și a permite la sfîrșit separarea de catalizator.

Rezultate și discuții

Pentru utilizarea unei game largi de amine, în lucrările de flotație s-a lucrat pe fracțiunile de acizi $C_7—C_9$ și $C_{10}—C_{22}$.

Aceste fracțiuni au fost integral transformate în nitrili, care la rîndul lor au fost hidrogenați fie integral, fie după fracționare. Aminele rezultate au fost în toate cazurile distilate fracționat.

Încercările de flotație arătînd o eficacitate maximă pentru aminele $C_{14}—C_{16}$ și $C_{16}—C_{18}$, studiile definitive au fost făcute pe fracțiuni înguste de acizi.

a) *Prepararea nitrililor*

Viteza de formare a nitrililor în condițiile descrise depinde, după cum este normal, de temperatură, crescînd pe măsura ridicării ei.

În egală măsură, datorită deplasării continue a echilibrului prin distilarea apei de reacție și variației inegale cu temperatura a vitezei reacțiilor din echilibrul (2), crește și randamentul în nitrili. Prezența atmosferei inerte face ca stabilitatea termică la temperaturile ridicate de lucru să fie mărită, atingîndu-se randamente pînă la 97% (tabela 1).

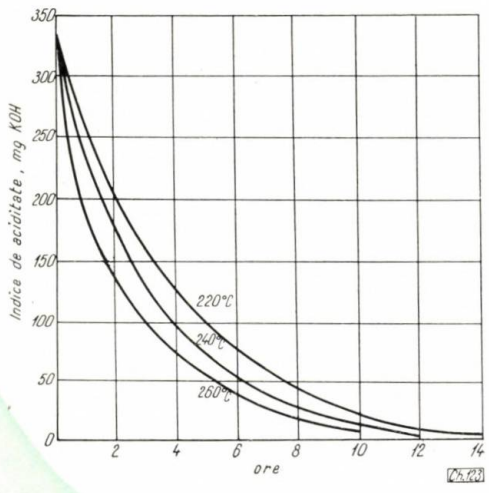


Fig. 1. Variația indicelui de aciditate funcție de timp, la sinteza nitrililor din acizi $C_7—C_9$.

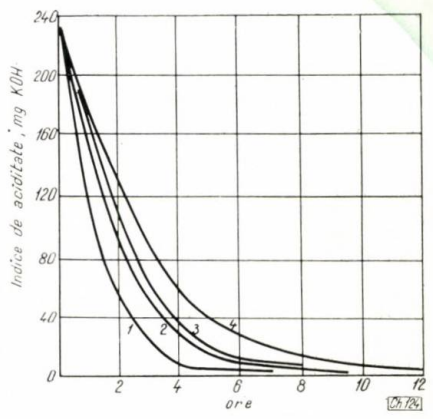


Fig. 2. Viteza de formare a nitrililor $C_{10}—C_{22}$:
1 — silicagel 2%; *2* — alumină 2%; *3* — acid fosforic 2%; *4* — fără agent de deshidratare. Temperatura 310°C.

Tabela 1

FORMAREA NITRILILOR DIN ACIZII $C_{10}—C_{22}$

Temperatură, °C	Timp, h	Indice de aciditate, mg KOH	Randament, %	Observații
280	11	5,2	86,4	
290	11	4,5	86,5	
300	10	4,2	96,8	
310	10	4,2	97	Indice de saponificare = =180—200 mg KOH. Azot total 5,8%, d_4^{20}=0,8295

Debit amoniac 0,25 mol/mol acid-oră.

Rezultatele obținute la prepararea nitrililor din fracțiuni înguste de acizi, în aceleași condiții de lucru ca la fracțiunea $C_{10}—C_{22}$, se redau în tabela 2.

Tabela 2

FORMAREA NITRILILOR DIN FRACȚIUNI ÎNGUSTE DE ACIZI

Fracțiunea de acizi	Timp, h	Indice de aciditate, mg KOH	Randament, %
$C_{10}—C_{12}$	10	2,5	96,5
$C_{12}—C_{14}$	10	2,3	97
$C_{14}—C_{16}$	10	3,2	96
$C_{16}—C_{18}$	10	3,5	95,8
$C_{18}—C_{20}$	11	3,9	95,2
$C_{20}—C_{22}$	11	4,0	89

Temperatura 300°C.
Debit amoniac 0,25 mol/mol acid-oră.

Prezența agenților de deshidratare în masa de acizi mărește relativ viteza de reacție. Acest efect este însă mai vizibil numai pentru prima parte a reacției, conversiile înalte impuse de necesitățile preparative atingîndu-se la timpi aproximativi egali, cu sau fără agent de deshidratare (fig. 2).

Distilarea nitrililor obținuți din acizi $C_{10}-C_{22}$ la 310°C duce la fracțiunile de nitril prezentate în tabela 3.

Tabela 3

CARACTERISTICILE NITRILILOR DISTILAȚI

Fracțiunea de nitrili	Interval de distilare, °C	Indice de aciditate, mg KOH	Indice de saponificare, mg KOH	Azot, %	Punct de picurare, °C	Punct de inflamabilitate, °C
$C_{10}-C_{14}$	90—131	2	250	6,5	—	135
$C_{14}-C_{16}$	131—165	2,3	210	6,2	32	142
$C_{16}-C_{18}$	165—185	2,3	212	6,1	40	235
$C_{18}-C_{20}$	185—240	2,5	212	5,6	41	240
$> C_{20}$	>240	5,6	—	—	42	—

Presiunea 2 mm col. Hg.
Randamentul distilării 90%.

b) *Hidrogenarea*

În încercările de hidrogenare catalitică făcute în prezență de nichel-Raney s-a lucrat cu 3—6% catalizator în greutate, față de nitrili, randamentul scăzînd sub 3%.

Ca punct final al hidrogenării s-a considerat momentul cînd încetează absorbția de hidrogen.

Datele prezentate în tabela 4 arată că viteza de hidrogenare crește o dată cu ridicarea temperaturii (fig. 3). Paralel, însă, cu ridicarea temperaturii se mărește viteza de formare a aminelor secundare (rezultate din reacția iminelor intermediare cu aminele primare).

Din analiza acestor fenomene divergente, creșterea vitezei de hidrogenare și a vitezei de formare a aminelor secundare, rezultă ca temperatură optimă valoarea intermediară de 120°C.

Tabela 4

HIDROGENAREA NITRILILOR $C_{10}-C_{22}$

Presiune, at	Temperatură, °C	Timp*, h	Conversie în amine	Compoziția distilatului **		
				amine primare, %	amine secundare, %	pierderi, %
25	60	4	90	84	7	9
	80	3,5	92	84	7	9
	100	3,2	94	83	8	9
	115	2,6	94,5	82	10	8
	125	2,2	96	80	12	8
	150	1,6	97	75	16	11
40	60	4	93	85	8	7
	80	3,2	93,5	85	8	7
	100	3	95	85	8	7
	115	2,2	96	83	9	8
	125	2	97	80	12	8
	150	1,5	98	72	20	8

* Pînă la încetarea absorbției de hidrogen.
** Presiunea 2 mm col. Hg.

Reacțiile de hidrogenare decurg cu contracție de volum și, ca atare, sînt favorizate de ridicarea presiunii. Cu toate acestea diferențele practice între vitezele de hidrogenare și randamentele la 25 și 40 at sînt foarte mici și deci se preferă, din considerente tehnologice, presiunea mai redusă, de 25 at.

Pe măsura creșterii greutății moleculare a fracțiunilor de nitrili, hidrogenarea decurge cu randamente mai mici, ca urmare a rezinificărilor și ruperilor moleculelor (tabela 5).

Aminele superioare obținute prin tehnologia descrisă prezintă caracteristicile redate în tabela 6. Aceste caracteristici sînt asemănătoare cu ale produselor similare străine.

Aminele sintetizate au fost încercate ca agenți colectori de flotație la prepararea sărurilor de potasiu din minereuri potasice. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu alchilamine, fracțiunile $C_{14}-C_{16}$ și $C_{16}-C_{18}$ (sub formă de acetat), ajungîndu-se la randamente de 89—99% în extracție și la un conținut de 58—60% KCl în concentrate *.

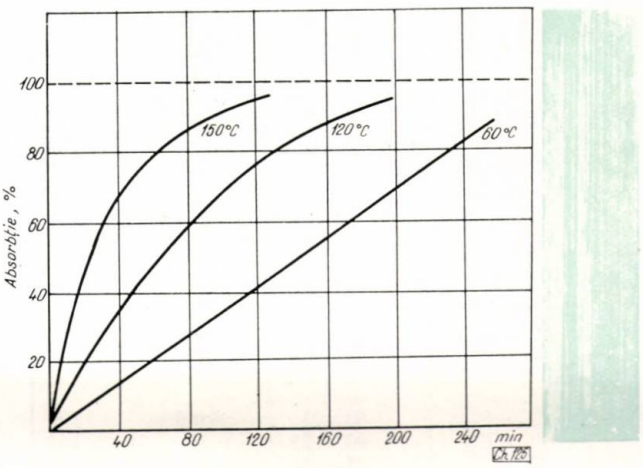


Fig. 3. Hidrogenarea nitrililor $C_{10}-C_{22}$: catalizator 3%; presiunea 25 at.

Tabela 5

HIDROGENAREA FRACȚIUNILOR ÎNGUSTE DE NITRILI

Fracțiunea de nitril	Timp, h	Randament, %
$C_{10}-C_{14}$	2	95,5
$C_{14}-C_{16}$	2,5	95
$C_{16}-C_{18}$	3	92
$C_{18}-C_{20}$	3	82

Temperatura 120°C, presiunea 25 at, catalizator 3%.

O instalație experimentală construită la Institutul politehnic-București, laboratorul de tehnologie orga-

* Încercările de flotație au fost efectuate de către Secția tehnologia anorganică — ICECHIM.

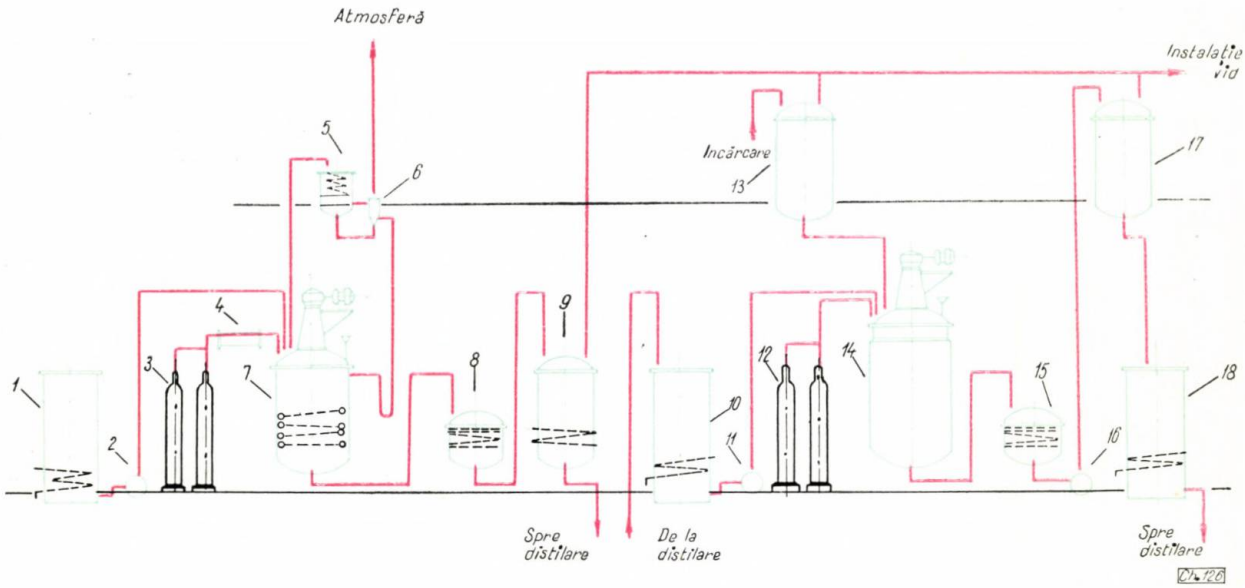


Fig. 4. Schema instalației:

1 — rezervor acizi grași; *2* — pompă centrifugă; *3* — butelii amoniac; *4* — preîncălzitor amoniac; *5* — condensator; *6* — separator de picături; *7* — vas de reacție; *8* — filtru-nuce; *9* — vas-tampon nitrili; *10* — rezervor nitrili distilați; *11* — pompă centrifugă; *12* — butelii hidrogen; *13* — rezervor metanol; *14* — autoclavă de hidrogenare; *15* — filtru-nuce; *16* — pompă centrifugă; *17* — vas-tampon pentru amine; *18* — rezervor amine brute.

Tabela 6

CARACTERISTICILE AMINELOR DISTILATE

Fracțiunea de amine	Interval de distilare, °C	Punct de picurare, °C	Punct de aprindere, °C	Viscozitate, CP/50°C	Densitate, g/cm³ 50°C,	Azot aminic, %	Azot total, %	Indice de amine, mg KOH
$C_{10}-C_{12}$	60—93	lichid	100	—	—	5,7	6,1	340
$C_{12}-C_{14}$	93—125	32	155	—	—	5,4	5,9	244
$C_{14}-C_{16}$	125—144	42	170	3,8	0,76	5,3	5,6	232
$C_{16}-C_{18}$	144—166	45	200	4,2	0,78	5,2	5,5	200
$C_{18}-C_{20}$	166—200	55	210	5,1	0,82	4,8	5,2	184
$> C_{20}$*	> 200	67	—	—	—	4	4,2	95

* Reziduu.
Presiunea 2 mm col. Hg.

nică, a produs amine superioare care au fost încercate la I.C.F.E.-Cîmpina, ca inhibitori de coroziune, obținîndu-se rezultate bune.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a elaborat proiectul unei instalații de 50 t capacitate, a cărei schemă este redată în figura 4.

Bibliografie

1. Naumenko, P. O. și Haskin, B. A. În: Maslab. Jirov. Promîșl. **24**, nr. 10, oct. 1958, p. 13.
2. * * * Brevet american nr. 2061314, 1936.
3. * * * Brevet francez nr. 1031594, 1953.
4. * * * Brevet francez nr. 1145341, 1957.
5. * * * Brevet S.U.A. nr. 2794043, 1958.
6. Terry, D. E. și Kendrich, V. În: Anal Chem. **24**, 1952, p. 313,
7. Jackson, J. E. În: Anal Chem. **25**, 1953, p. 1 746.
8. Adkins, H. și Billica, H. J. În: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 695.

Tf. 2159/67.
eforditva

Gh. Macavei

Considerații asupra procesului de aglomerare a minereurilor

II. Stabilirea relației de similitudine pentru dimensionarea talerelor de granulare

Dimensionarea talerelor de granulare se face de obicei pe baza datelor practice obținute în instalații experimentale sau semiindustriale pentru fiecare material în parte. Obținerea unor relații generale care să facă legătura între parametrii de funcționare a granulatoarelor-taler poate fi de real folos în problemele de proiectare și de dimensionare tehnologică a aparatelor de acest gen.

Dacă se consideră că particulele ce se granulează își măresc dimensiunea, în interiorul unui taler de granulare, pe seama alipirii altor particule materiale, pentru un punct material M, de masă m și viteză V, la un moment oarecare, se poate scrie ecuația diferențială fundamentală a mișcării punctului de masă variabilă, respectiv ecuația lui Meșcerski:

$$m\frac{d\bar{v}}{dt} = \bar{R} + \frac{dm}{dt}(\bar{u} - \bar{v}) \qquad (27)$$

în care $\bar{u}$ este viteza absolută a particulei elementare ce se alipește. În cazul particular, în care $\bar{u} = 0$, respectiv particula ce se alipește se găsește în repaos, aproximare suficient de exactă pentru granularea materialelor pe talere, ecuația lui Meșcerski devine:

$$m\frac{d\bar{v}}{dt} = \bar{R} - \frac{dm}{dt}\cdot\bar{v} \qquad (28)$$

și este identică cu ecuația lui Levi-Civita:

$$\frac{d(m\bar{v})}{dt} = \bar{R}. \qquad (28a)$$

Ecuația (28), prin rearanjare, poate fi pusă sub forma:

$$\frac{dm}{m} = \frac{d\bar{v}}{\bar{v}}\left(\frac{(\bar{R})}{m\frac{d\bar{v}}{dt}} - 1\right). \qquad (29)$$

Dacă se presupune o particulă de formă sferică ce se rostogolește pe un plan înclinat de unghi α, se pot scrie următoarele relații:

$$m\frac{d^2x_G}{dt^2} = mg\sin\alpha - \bar{T}, \qquad (a)$$

în care: $T = mg\left(\frac{1}{3}\sin\alpha + \frac{2}{3}\cdot\frac{S}{R}\cos\alpha\right)$ este forța (b)

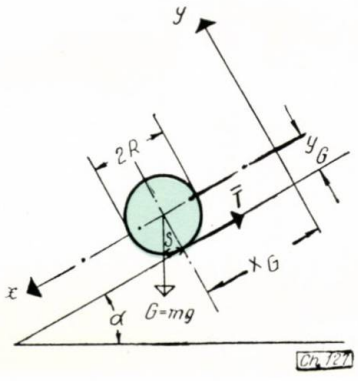


Fig. 9. Ecuația mișcării de-a lungul axei x.

de frecare, iar S este coeficientul de frecare prin rostogolire.

Dacă se înlocuiește expresia lui T, se obține:

$$\frac{d^2x_G}{dt^2} = \frac{2}{3} g\left(\sin\alpha - \frac{S}{R}\cos\alpha\right), \quad (c)$$

de unde, prin integrare, pentru condițiile inițiale se obține ecuația mișcării de rostogolire, cu frecare pe un plan înclinat:

$$x_G = \frac{1}{3} g\left(\sin\alpha - \frac{S}{R}\cos\alpha\right) t^2. \quad (d)$$

Mișcarea particulei pe talerul de peletizare se face după o conică, pe care, pentru simplificare, o presupunem a fi o elipsă, cu semiaxele z_1 și $r/2$, în care r (m) este raza talerului, iar $z_1 = 0{,}577\ r$.

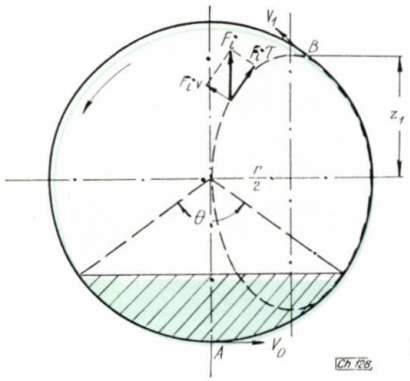


Fig. 10.

Asupra particulei pe lîngă forța de frecare T mai acționează și forța de inerție F_2 (fig. 10) de forma generală:

$$\bar{F}_i = m\sqrt{\frac{v^4}{\rho^2} + \left(\frac{dv}{dt}\right)^2} \quad (e)$$

în care v (m/s) este viteza particulei și ρ (m) este raza de curbură a conicii, $\rho = 0{,}487\ r$.

Dacă coeficientul de frecare prin rostogolire, S, se ia egal cu arcul, expresia lui este:

$$S = \frac{2\pi R}{360}\alpha, \quad (f)$$

de unde:

$$x_G = \frac{1}{3} g\left((\sin\alpha - 2\pi\frac{\alpha}{360}\cos\alpha\right) t^2 \quad (30)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2x_G}{dt^2} = \frac{2}{3} g\left(\sin\alpha - 2\pi\frac{\alpha}{360}\cos\alpha\right) \quad (31)$$

pe de altă parte:

$$v = \frac{dx_G}{dt} = \frac{2}{3} g\left(\sin\alpha - 2\pi\frac{\alpha}{360}\cos\alpha\right) t \quad (g)$$

sau:

$$v^4 = \frac{16}{81} g\left(\sin\alpha - 2\pi\frac{\alpha}{360}\cos\alpha\right)^4 \cdot t^4. \quad (h)$$

Dacă notăm:

$$K = \sin\alpha - 2\pi\frac{\alpha}{360}\cos\alpha, \quad (i)$$

se obține expresia: $\bar{F}_i = \bar{R}$

$$\bar{R} = m\sqrt{\frac{16}{81} g^4K^4t^4 + \frac{4}{9} g^2K^2}$$

$$\bar{R} = m\sqrt{\frac{4}{9} g^2K^2\left(\frac{4}{9} - \frac{g^2K^2t^4}{0{,}237\ r^2} + 1\right)}$$

$$\bar{R} = m\frac{2}{3} gK\sqrt{180\frac{K^2\cdot t^4}{r^2} + 1} \quad (32)$$

Înlocuind ecuația (31) și (32) în ecuația (29), se obține:

$$\frac{dm}{m} = \frac{d\bar{v}}{v}\left(\frac{m\cdot\frac{2}{3}gK\sqrt{180\frac{K^2\cdot t^4}{r^2} + 1}}{m\frac{2}{3}gK} - 1\right)$$

sau:

$$\frac{dm}{m} = \frac{d\bar{v}}{\bar{v}}\left(\sqrt{180\frac{K^2\cdot t^4}{r^2} + 1} - 1\right) \quad (33)$$

Ecuația diferențială (33) este integrabilă între limitele:

$$m_0 \text{ și } m \quad \text{și} \quad v_1 \text{ și } v_2,$$

în care:

$$v_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{3} gr\sin\alpha} \quad \text{și} \quad v_2 = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{3} + 4\right) gr\sin\alpha} \quad (j)$$

reprezintă viteza finală a particulei de masă m în partea de jos a talerului.

Prin integrare se obține:

$$\log\frac{m}{m_0} = 0{,}45\left(\sqrt{180\left(\frac{K}{r}\right)^2 t^4 + 1} - 1\right). \quad (k)$$

Dacă se notează $A = 180\left(\frac{K}{r}\right)^2$, prin dezvoltare în serie se obține:

$$\log\frac{m}{m_0} = 0{,}45\left(\frac{1}{2}At^4 - \frac{1}{8}A^2t^8\right). \quad (l)$$

Notînd:

$$z^2 = y \quad \text{și} \quad y^2 = x,$$

se obține ecuația:

$$\left(\frac{0{,}45}{8}A^2\right)x^2 - \left(\frac{0{,}45}{2}A\right)x + \log\frac{m}{m_0} = 0. \quad (m)$$

Prin rezolvare se obține:

$$x = \frac{2\left(1 \pm \sqrt{1 - 4{,}45\log\frac{m}{m_0}}\right)}{A} \quad (n)$$

de unde:

$$t = \sqrt[4]{\frac{2}{A}\left(1 \pm \sqrt{1 - 4{,}45 \log \frac{m}{m_0}}\right)} =$$

$$= \sqrt{\frac{r}{9{,}47\ K}} \cdot \sqrt[4]{1 \pm \sqrt{1 - 4{,}45 \log \frac{m}{m_0}}}\ .$$

Timpul necesar pentru obținerea masei maxime:

$$\log \frac{m}{m_0} = \frac{1}{4{,}45} = 0{,}2247 \text{ sau } m = 1{,}68\ m_0$$

este:

$$t = \sqrt{\frac{r}{9{,}47\ K}} \text{ (s)} \qquad (34)$$

Rotația-limită a talerului se obține scriind relația accelerației unghiulare:

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}z} = rw^2$$

de unde:

$$-\int_{v_0}^{v_1} \mathrm{d}v = rw^2 \int_0^z \mathrm{d}t,$$

de unde:

$$v_0 - v_1 = rw^2 t, \qquad (35)$$

în care:

$$v_0 = \sqrt{(2 + \sqrt{3})\ rg \sin \alpha} \quad \text{și} \quad v_1 = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{3}\ gr \sin \alpha}\ ,$$

care, dacă se înlocuiește cu expresia lui t din ecuația (34), se obține:

$$v_0 - v_1 = rw^2 \sqrt{\frac{r}{9{,}47\ K}},$$

sau înlocuind:

$$w = \frac{\pi n}{30}\ ,$$

în care n este numărul de rotații într-un minut ale talerului de granulare, se obține:

$$v_0 - v_1 = r \frac{\pi^2 \cdot n^2}{900} \sqrt{\frac{r}{9{,}47\ K}}$$

de unde:

$$n = 16{,}75 \sqrt{(v_0 - v_1) \sqrt{\frac{K}{r^3}}} \qquad (36)$$

Introducînd expresia:

$$t = \sqrt{\frac{r}{9{,}47\ K}} \sqrt[4]{1 - \sqrt{1 - 4{,}45 \log \frac{m}{m_0}}}$$

în ecuația (35) și explicitînd pe $\log \frac{m}{m_0}$, se obține:

$$\log \frac{m}{m_0} = k_1 \cdot B(2 - k_2 B). \qquad (37)$$

în care:

$$B = (v_0 - v_1)^4 \frac{K^2}{n^8 \cdot r^6}$$

$$k_1 = 1{,}405 \cdot 10^9 \qquad k_2 = 6{,}250 \cdot 10^9.$$

Din relația (37) se poate scoate condiția pentru care $\log \frac{m}{m_0} = 0$, respectiv $\frac{m}{m_0} = 1$ sau $m = m_0$, adică rotația-limită inferioară:

$$n_0 = 15{,}3 \sqrt{(v_0 - v_1) \sqrt{\frac{K}{r^3}}}\ . \qquad (38)$$

În figura 11 sînt reprezentate cele trei curbe de variație a rotației în funcție de înclinarea talerului

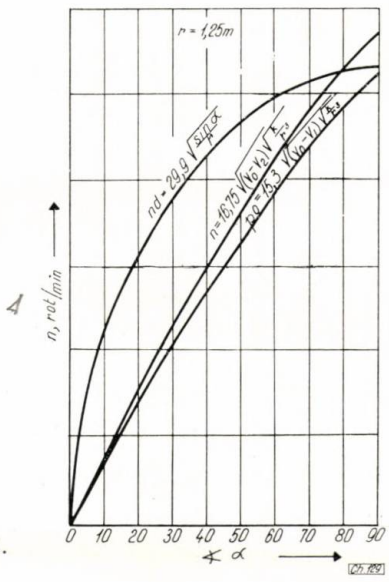


Fig. 11.

de granulare pentru $r = 1{,}25$ m (raza talerului). n_d reprezintă rotația-limită pentru care particula materială se desprinde la punctul maxim al talerului.

Curbele au fost alcătuite după tabela 1.

Tabela 1

VALORILE ROTAȚIILOR-LIMITĂ n ȘI n_0 CALCULATE CU ECUAȚIILE (36) ȘI (38) ÎN FUNCȚIE DE UNGHIUL α ȘI DE RAZA r A TALERULUI DE GRANULARE

α	r = 1,25 m		r = 2,0 m		r = 3,0 m	
	n_0	n	n_0	n	n_0	n
0	0	0	0	0	0	0
8	2,91	3,18	2,04	2,24	1,56	1,65
10	3,38	3,70	2,38	2,60	1,76	1,925
20	7,10	7,80	5,00	5,45	3,72	4,07
30	10,20	11,14	7,15	7,82	5,27	5,77
40	13,60	14,90	9,55	10,48	7,06	7,73
50	16,40	18,00	11,45	12,65	8,45	9,35
60	19,30	21,10	13,55	14,80	10,00	10,93
70	21,90	24,00	15,15	16,60	11,35	12,42
80	24,20	26,50	17,00	18,65	12,55	13,75
90	26,10	28,60	25,15	24,20	13,46	14,75

Figurile 12 și 13 reprezintă variația funcției (37) pentru diferite înclinații ale talerului de granulare sau raze diferite.

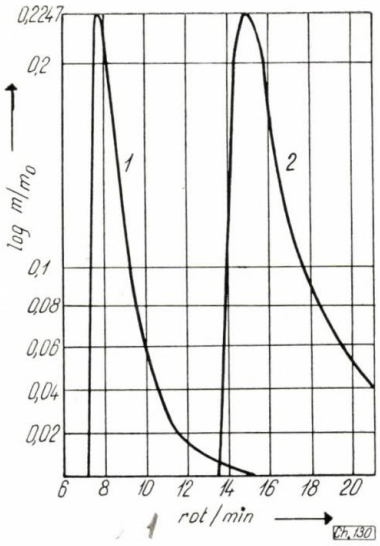


Fig. 12. 1 — $\alpha = 20°$; 2 — $\alpha = 40°$; $r = 1\,250$ mm.

Dacă se introduc următoarele notații:

$\psi = k_1 B(2 - k_2 B)$;

γ_1 — greutatea specifică (kgf/m³) a particulelor cu masa m_0 și cu diametrul d (m) ce se introduc pe talerul de granulare;

γ_2 — greutatea specifică (kgf/m³) a particulelor cu masa M și cu diametrul δ (m) ce rezultă în urma granulării;

P — probabilitatea ca N (kgf) particule supuse granulării să aibă masa egală cu $m_0 \cdot 10^{\psi}$. Factorul de probabilitate intervine în funcție de natura materialului supus granulării, de natura liantului utilizat, de umiditatea inițială și finală a materialului, respectiv de natura proceselor fizice ce au loc la limita de separație dintre granule și dintre liant și granule;

C (m²) — suprafața secțiunii ocupate de material pe talerul de granulare;

i — înălțimea gulerului talerului de granulare;

D (kgf/m³) — greutatea specifică a particulelor granulate,

se poate scrie expresia timpului de retenție a granulelor pe taler pentru a obține granule cu masa M (kgf) din granule inițiale cu masa m_0 (kg) (granulele se presupun a fi sferice, ipoteză aproape de realitate în cazul granulatoarelor cu taler, prevăzute cu pregranulatoare):

$$\tau = \left(\frac{\delta}{d}\right)^3 \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{1}{P \cdot 10^{\psi}} \cdot \sqrt{\frac{r}{9{,}47K}} \cdot \sqrt[4]{1 - \sqrt{1 - 4{,}47\psi}} \text{ (s).}$$

Viteza de înaintare a materialului spre marginea bordurii talerului este:

$$V = \frac{i}{\tau} \text{ (m/s)}$$

iar debitul gravimetric oral, kgf/h, este:

$$G = 3\,600\, C.V.D. \text{ (kgf/h).} \qquad (39)$$

Dacă se notează cu φ unghiul taluzului natural al materialului granulat și cu Θ, unghiul la centru (fig. 10 și 14), secțiunea C (m²) se poate exprima prin relația:

$$C = 0{,}498\, r^2 \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{i}{x}\right)}}{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{i}{x}\right)} \cdot \left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin\Theta\right) \text{ (m²)}$$

sau, ținînd cont de figura 14, expresia lui C se mai poate scrie:

$$C = 0{,}498\, r^2 \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi + \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}}\right)}}{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi + \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}}\right)} \cdot \left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin\Theta\right).$$

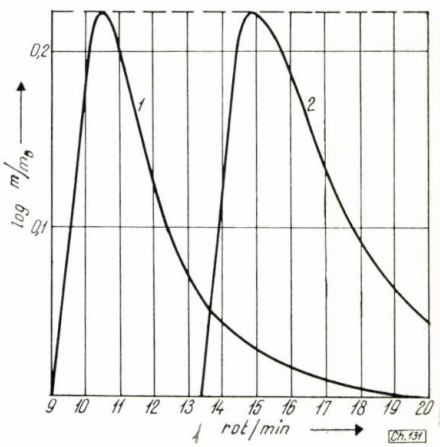


Fig. 13. 1 — $r = 2\,000$ mm; 2 — $r = 1\,250$ mm; 2 unghiul $\alpha = 40°$.

Din figura 14 se mai poate vedea că dimensiunea x este dată de relația:

$$x = i\left(\operatorname{tg}\varphi + \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}\right) \text{ (m)}$$

Unghiul Θ se poate calcula cunoscînd dimensiunea x din tabele*.

În funcție de unghiul de înclinare $90 \geqslant \alpha \geqslant 0$

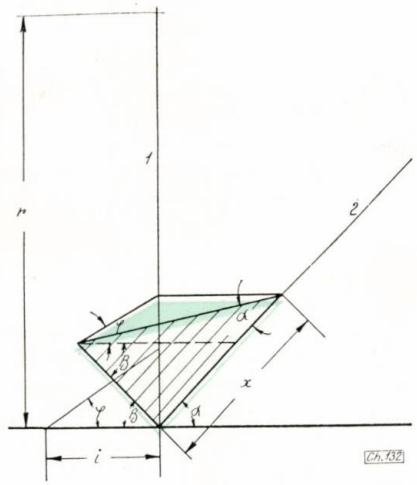


Fig. 14. Poziția 1: $\alpha = \frac{\pi}{2}$; poziția 2: $\frac{\pi}{2} > \alpha > 0$; unghiul $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$. Partea haşurată reprezintă secțiunea prin materialul aflat pe talerul de rază R și înclinație α.

a talerului, dimensiunea x se situează $i \operatorname{tg}\varphi \leqslant x \leqslant \infty$. Notînd:

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi + \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}}\right)}}{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi + \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}}\right)} \cdot \left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin\Theta\right)$$

și introducînd expresiile lui V și C în relația (39), se obține relația generală a debitului gravimetric pentru talerele de granulare:

$$G = 5{,}52 \cdot 10^{3+\psi} \cdot P \frac{D \cdot \gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{\sqrt{r^3 K}}{\sqrt[4]{1 - \sqrt{1 - 4{,}45\psi}}} \cdot i\left(\frac{d}{\delta}\right)^3 \cdot \eta \quad \text{(kgf/h)}. \tag{40}$$

Deoarece însă talerele de granulare funcționează cu rotația optimă, după cum s-a stabilit anterior, respectiv factorul $\psi = 0{,}2247$, adică $m_\vartheta \cdot 10^{\psi} = \max.$, expresia lui G devine:

$$G = 9{,}22 \cdot 10^3 \cdot P \frac{D \cdot \gamma_1}{\gamma_2} \left(\frac{d}{\delta}\right)^3 \cdot \eta \sqrt{K r^3 i^2} \quad \text{(kgf/h)}. \tag{41}$$

Se mai poate utiliza și următoarea relație:

$$G' = 29{,}1 \cdot 10^3 \cdot P \frac{D \cdot \gamma_1}{\gamma_2} \left(\frac{d}{\delta}\right)^3 \cdot \rho \sqrt{K r i^2 (i^2 + r^2)} \quad \text{(kgf/h)} \tag{42}$$

unde s-a presupus că $\Theta = 180°$, în care caz:

$$x = r \quad \text{și} \quad C = \frac{\pi r \sqrt{i^2 + r^2}}{2} \quad (\text{m}^2),$$

ρ reprezintă gradul de umplere a talerului, situat între limitele:

$$\frac{i}{r} \operatorname{tg}\varphi < \rho < 1$$

Dacă se notează cu $\mu = \left(\frac{\delta}{d}\right)^3 \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1 \cdot D} \cdot \frac{1}{9{,}22 \cdot 10^3 \cdot P}$,

din ecuația (41) se poate scoate relația de similitudine pentru granulatoarele-taler:

$$\eta \sqrt{K r^3 i^2} = G \cdot \mu \tag{43}$$

Tabela 2

α	K
0	0
8	0,0011
10	0,0016
20	0,016
30	0,046
40	0,1078
50	0,206
60	0,342
70	0,5216
80	0,7428
90	1,000

Dacă se notează cu E (kgf/h) debitul gravimetric al unui taler experimental, pentru care valorile respective, corespunzătoare relației (43), sînt:

$$\eta_e, K_e, r_e, i_e, \mu_e.$$

* Memorator matematic și tehnic, Editura tehnică, București, 1958.

se poate scrie relația de similitudine:

$$G = E \frac{\mu_e}{\mu} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_e} \cdot \sqrt{\frac{K r^3 i^2}{K_e r_e^3 i_e^2}} \quad \text{(kgf/h)}. \qquad (44)$$

Valorile lui K și K_e se pot găsi în funcție de înclinația talerului din tabela 2.

Deoarece la scară industrială se caută să se reproducă condițiile din faza experimentală, se poate scrie că $\mu_e/\mu = 1$, de unde relația din ecuația (44) ia forma:

$$G'' = E \frac{\eta_i}{\eta_e} \sqrt{\frac{K r^3 i^2}{K_e r_e^3 i_e^2}} \; . \qquad (45)$$

În practică se lucrează cu unghiuri α cuprinse între 35 și 55°. La unghiuri mai mici, productivitatea talerului este mică, iar la unghiuri mai mari rostogolirea particulelor se transformă în alunecare și cădere, ceea ce distruge granulele formate, respectiv micșorează factorul P, de unde și productivitatea talerului. Pentru un taler cu un unghi de înclinare α și raza r și pentru un anumit fel de material supus granulării, diametrul δ al particulelor rezultate depinde de înălțimea i a gulerului și de diametrul d al particulelor supuse granulării, conform relației:

$$\delta = K'' \cdot d \sqrt[3]{i},$$

în care:

$$K'' = \sqrt[3]{5{,}15 \frac{P}{V} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \sqrt{\frac{K}{r}}} = \text{const.}$$

Cunoscînd pe δ_1 pentru d_1 și i_1, se pot obține granule cu diametrul δ_2 dintr-un material cu dimensiunile inițiale d_2 acționînd asupra înălțimii gulerului, conform relației:

$$i_2 = i_1 \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 \cdot \left(\frac{\delta_2}{\delta_1}\right)^3 . \qquad (46)$$

Datele obținute privind rotațiile de regim ale talerelor de granulare pentru diferite înclinații și dimensiuni se apropie de cele din literatura de specialitate privind granulatoarele-taler standard, stabilite experimental pentru făină brută de ciment, care dă 15% reziduu pe sita de 4 000 ochiuri/cm², redate în tabela 3.

Tabela 3

Productivitatea normală, kgf/h	Diametrul talerului, mm	Rotația talerului, rot/min	Înălțimea bordurii (gulerului), mm	Puterea motorului, kW
1 500	1 000	23	150	1,4
9 500	2 500	14	500	7,1
24 000	4 000	11,2	800	18,0
37 000	5 000	10	850	28.0

Tabela 4

Taler, m	Productivitatea din tabela 3, kgf/h	Productivitatea calculată, kgf/h	Observații
2 500	9 500	—	S-a presupus $\varphi = 35-40°$ și $\alpha = 45°$
4 000	24 000	30 700	
5 000	37 000	36 000	(din tabele)
6 000	—	41 800	S-a presupus $i = 900$ mm

Se presupune că înclinația talerului a fost luată între 40 și 50° (nu sînt indicate înclinația talerelor și nici dimensiunile finale ale particulelor granulate) [3].

Considerînd drept taler experimental pe cel cu diametrul de 2 500 mm din tabela 2 și aplicînd relația de similitudine (45) se obțin următoarele productivități pentru talerele de granulare cu diametrele de 4 000, 5 000 și 6 000 mm.

Exemplu de aplicare a relației de similitudine (45)

S-a folosit un amestec format din: 35% prăjit aurifer; 35% prăjit cupros; 10% nisip cu 80% SiO_2; 20% concentrat cupros crud cu 18% Cu și 35% S, la care s-a adăugat 10% praf de cocs, care s-a supus granulării pe un taler cu $r = 1{,}25$ (m) ($\Phi = 2\,500$ mm), la un unghi de înclinare de 40°, rotația de ≈ 14 rot/min, înălțimea i a gulerului de 450 mm. Materialul avea granulația inițială de 30% refuz pe sita de 900 ochiuri/cm² și umiditatea de 13,2%. Drept lichid de umectare s-a folosit o soluție de 5,5% acid sulfuric. Diametrul granulelor obținute a fost cuprins între 5 și 20 mm. Productivitatea talerului a fost de 16 t/24 h, respectiv 666 kgf/h.

Dacă în aceeași instalație este necesar să se granuleze 80 t/24 h din același amestec, respectiv 3 330 kgf/h, factorul de similitudine a talerului industrial este dat conform celor arătate de relația:

$$\eta_i^2 K r^3 i^2 = 0{,}476\ \eta_e^2.$$

Dacă se notează cu $A = 0{,}476\ \eta_e^2$, în care:

$$\eta_i = \frac{\sqrt{1 + \text{tg}^2\left(\frac{\pi}{2} - \text{arc tg}\,\frac{1}{\text{tg}\varphi + \frac{1}{\text{tg}\alpha}}\right)}}{\text{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \text{arc tg}\,\frac{1}{\text{tg}\varphi + \frac{1}{\text{tg}\alpha}}\right)} \cdot \left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin\Theta\right)$$

ce se determină ținînd seama că:

$$\alpha = 40° \text{ și } \varphi = 32°,\ \eta_e = 2{,}105\ ,$$

de unde:

$$A = 0{,}476 \cdot 2{,}105 \cong 1$$

expresia lui r devine:

$$r = \sqrt[3]{\frac{A}{\eta_1^2 \cdot i^2 \cdot K}} .$$

Considerăm unghiul α de înclinare a talerului apropiat de cel experimental, respectiv $\alpha = 45°$; în acest caz $K = 0{,}152$, iar:

$$r = \sqrt[3]{\frac{A}{0{,}152}} \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{\eta_1^2 \cdot i^2}} = 1{,}875 ,$$

coeficientul η_1, ținînd seama de datele exemplului, este:

$$\eta_1 = 1{,}164 \left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin \Theta \right) ,$$

de unde:

$$r = 1{,}695 \sqrt[3]{\frac{1}{\left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin \Theta \right)^2}} \cdot i^2$$

relație ce se mai poate scrie:

$$r \sqrt[3]{\left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin \Theta \right)^2} = 1{,}695 \sqrt[3]{\frac{1}{i^2}} . \qquad (47)$$

Pentru valori ale lui i cuprinse între 0 (m) și 1 (m), funcția (47) poate fi reprezentată conform diagramei din figura 15, în care:

$$\varepsilon = \frac{r}{1{,}695} \sqrt[3]{\left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin \Theta \right)^2} .$$

Media logaritmică pentru valorile lui ε, corespunzătoare valorilor lui i, pentru care curba $\varepsilon = f(i)$, are panta cea mai mică, respectiv pentru situația $0{,}4 < i < 1$ este $\varepsilon_m = 1{,}38$, ceea ce corespunde la o înălțime a bordurii i de 615 mm.

Scriind:

$$\frac{r}{1{,}695} \sqrt[3]{\left(\frac{\Theta \cdot \pi}{180} - \sin \Theta \right)^2} = 1{,}38 \qquad (48)$$

și calculînd unghiul Θ în funcție de:

$$X = 0{,}615 \left(\operatorname{tg} \varphi + \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \right) = 0{,}615 \cdot 1{,}625 \cong 1$$

și r (m), prin aproximări succesive se obține valoarea razei talerului de granulare, $r = 2$ (m);

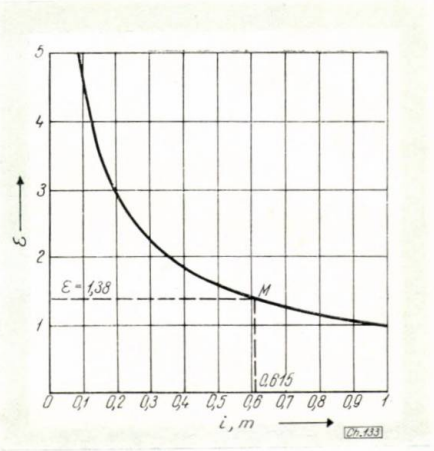


Fig. 15.

Înlocuind în ecuația (48), se obține:

$$\frac{2}{1{,}695} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{120 \cdot \pi}{180} - 0{,}886 \right)^2} = 1{,}34 .$$

Diferența se corectează prin modificarea înălțimii bordurii i conform curbei din figura 15, respectiv la $i = 0{,}645$ m.

Rotația talerului se alege conform tabelei 1 și curbelor din figura 13.

Tabela 5

Producția talerului, kgf/h	Diametrul talerului, mm	Rotația de regim, rot/min	Înălțimea bordurii, mm	Unghiul de înclinare, °	Observații
660	2 500	13 – 14	450	40 – 42	Experimental
3 330	4 000	11,5	645	45	Dimensionat conform relației (43)

Observație. Intercalarea unui pregranulator-tambur sau conic înaintea talerului de granulare mărește eficacitatea operației de granulare, după cum se poate vedea din relația (41), în care:

$$G = f \left(\frac{d}{\delta} \right)^3 .$$

Importanța creării germenilor de granulare se observă și în practica granulării pe talere, ea fiind remarcată de Wiklund și Uhde la sistemele de granulatoare tip tobă [5].

Bibliografie

6. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, vol. II, București, Editura tehnică, 1961.
7. Stoenescu, Al. și Silaș, Gh. Curs de mecanică teoretică. Editura tehnică, București, 1957.
8. Stoenescu, Al., Buzdugan, Gh., Ripianu, A. și Atanasiu, M. Culegere de probleme de mecanică teoretică. Editura tehnică, București, 1958.

Folosirea bilanțului de exergie la proiectarea utilajelor chimice

I. Grigoriu

Dezvoltarea industriei chimice în R.P.R. impune asigurarea unei baze lărgite de combustibil, care se folosește ca sursă energetică și materie primă, precum și luarea de măsuri în vederea folosirii ei rațională.

Termoficarea, definită ca tehnica producerii combinate a energiei electrice și a căldurii, indică măsurile ce trebuie luate în lanțul energetic pe care îl formează utilajele chimice și termoenergetice, montate în uzinele chimice, pentru folosirea complexă a combustibililor.

Lucrările tehnice de specialitate [1] arată utilitatea folosirii în analiza proceselor termice industriale a unei noi noțiuni termodinamice, introdusă de Z. R a n t în anul 1953 și numită exergie.

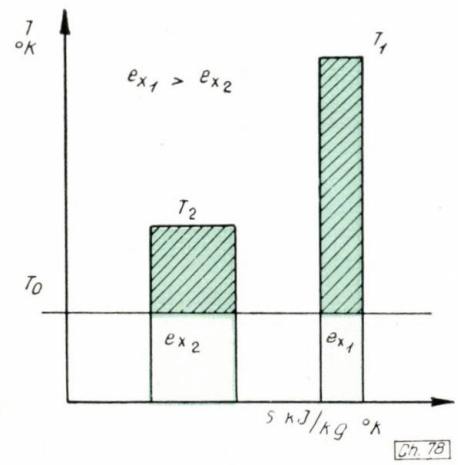


Fig. 1. Procesul de încălzire a unui utilaj chimic în diagrama *T.S.*

Exergia este o mărime care permite aprecierea calitativă a proceselor termodinamice, și utilitatea ei a fost semnalată de F. B o s n j a k o v i c i, care a constatat că pentru producerea de lucru mecanic se poate folosi cel mult căldura care corespunde diferenței de temperatură față de *temperatura mediului ambiant*.

Problema *energiei uzilizabile* a fost ridicată de M. G o u y în anul 1889, pentru a deveni, începînd din anul 1956 prin lucrările lui R. M a r c h a l, punctul central al termodinamicii industriale.

Proiectarea utilajelor chimice se face în prezent pe baza *bilanțului de materiale*, considerat ca expresie a principiului conservării materiei și a *bilanțului energiilor*, ca o aplicare a principiului conservării energiei [2].

Analizînd modul cum este valorificată căldura conținută în materiile prime și combustibilii folosiți în industria chimică, se remarcă faptul că bilanțul energetic arată gradul de folosire *cantitativă* a acestei călduri, dar că, pentru determinarea gradului de folosire *calitativă* a căldurii, trebuie introdus *bilanțul exergetic*.

Exergia, prin definiție, reprezintă lucrul mecanic maxim care s-ar putea obține cu un fluid, într-o transformare continuă pînă la starea mediului ambiant, deci nu reprezintă un parametru de stare, ci indică numai capacitatea de a presta lucru mecanic.

Această capacitate poate fi folosită sau nu și reprezintă acea parte din entalpie care participă activ la producerea lucrului mecanic și se diferențiază de entalpia corespunzătoare căldurii, care nu mai poate fi folosită în mod curent datorită cufundării ei în mediul ambiant.

Procesele de încălzire, care sînt foarte frecvente în tehnologiile chimice, se reprezintă în diagrama *T.S.*, așa cum se vede din figura 1.

Se presupune că există disponibilă o cantitate de căldură la temperatura T_1 care se utilizează la încălzirea fără pierderi a unui utilaj care necesită cantitatea Q de căldură, la temperatura T_2. Bilanțul termic nu permite tragerea unei concluzii, pe cînd dacă se calculează exergiile față de temperatura ambiantă T_0 cu relația:

$$e_{x_1} = Q \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_0} \text{ și } e_{x_2} = Q \cdot \frac{T_2 - T_0}{T_2},$$

se constată că procesul de încălzire a utilajului chimic are loc cu scăderea exergiei, iar procesul de răcire cu creșterea exergiei.

Tabela 1

EXERGIA SPECIFICĂ A HIDROCARBURILOR LICHIDE ȘI GAZOASE

	H_o MI/mol	H_u MI/mol	e MI/ mol
1	2	3	4
Hidrocarburi gazoase			
CH_4 (metan)	890,0	799,6	817,8
C_2H_2 (acetilenă)	1 298,8	1 253,6	1 234,6
C_2H_4 (etilenă)	1 401,0	1 310,6	1 321,3
C_2H_6 (etan)	1 558,5	1 422,9	1 466,2
C_3H_6 (propilenă)	2 059,1	1 923,5	1 957,8
C_3H_8 (propan)	2 221,1	2 040,3	2 109,3
C_4H_{10} (butan)	2 879,8	2 653,7	2 749,0
Hidrocarburi lichide			
C_5H_{10} (ciclopentan)	3 286,8	3 060,8	3 216,9
C_5H_{12} (pentan)	3 515,7	3 244,4	3 393,0
C_6H_6 (benzen)	3 274,9	3 139,2	3 209,1
C_6H_{12} (metilciclopentan)	3 936,1	3 664,8	3 832,7
C_6H_{12} (ciclohexan)	3 919,4	3 648,1	3 816,0
C_6H_{14} (hexan)	4 152,5	3 836,1	4 011,0
C_7H_8 (toluen)	3 914,3	3 733,4	3 828,6
C_7H_{16} (heptan)	4 817,0	4 455,2	4 668,9
C_8H_{10} (xilol)	4 579,6	4 353,6	4 489,4
C_8H_{18} (octan)	5 639,4	5 232,6	5 466,5
CH_3OH (alcool metilic)	7 272,1	6 363,7	672,7
C_2H_5OH (alcool etilic)	1 365,2	1 230,3	1 324,8

Expresia exergiei ca mărime termodinamică este următoarea:

$$e = i_1 - i_2 - T_0 (S_1 - S_2),$$

în care:

i este entalpia;

S — entropia;

T_0 — temperatura ambiantă.

Ecuația diferențială a exergiei este de forma:

$$de = di - T_0 . ds$$

în care se pot face, prin aplicarea principiului I și II al termodinamicii, următoarele înlocuiri:

$$di = dq - da; \quad ds = \frac{dq}{T} + ds_i.$$

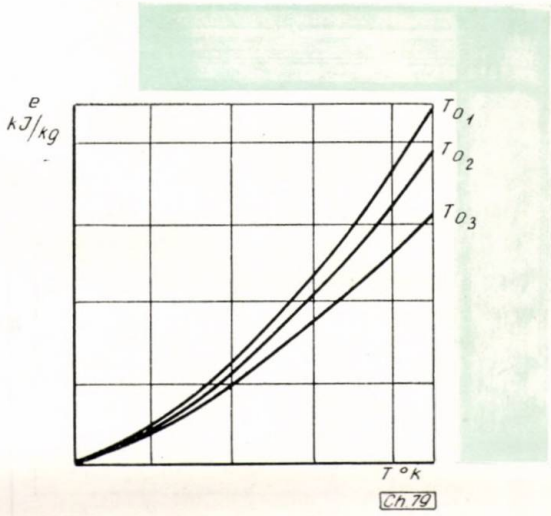


Fig. 2. Diagrama *e.t.* pentru aer la presiunea de 1 kg/cm².

Rezultă prin înlocuire următoarea exprimare a exergiei:

$$de = \frac{T - T_0}{T} \cdot dq - da - T_0 \cdot ds_i$$

în care:

a este lucrul mecanic tehnic specific:

ds_i — entropia la transformarea ireversibilă a căldurii;

$T_0 \cdot ds_i$ — pierderea de exergie datorită transformărilor ireversibile ale căldurii.

Datorită existenței unor transformări ireversibile, la combustie este necesar să se introducă noțiunea de *randament exergetic* al combustiei, determinat prin relația:

$$\eta = \frac{e_g}{e_c}$$

în care:

e_c este exergia combustibilului;

e_g — exergia volumului de gaze obținut prin ardere.

Exergia gazelor arse se poate determina din diagrama *i.t.* sau direct din diagrama *e.t.* din figura 2.

Exergia specifică a combustibililor a fost calculată de Z. R a n t [3], pentru temperatura ambiantă de 25°C, folosind pentru căldură noua unitate de măsură joulul, care înlocuiește kilocaloria.

În tabela 1 se dau valorile pentru exergia specifică a principalelor substanțe chimice, care suferă prelucrări prin ardere, comparativ cu puterea lor calorifică superioară H_0 și puterea lor calorifică inferioară H_u.

Autorul constată că pentru hidrocarburile cu mai mult de un atom de carbon în moleculă, exergiile se pot calcula cu ajutorul puterii calorifice superioare H_0, folosind relațiile:

— hidrocarburi lichide $e = 0{,}975 . H_0$;

— hidrocarburi gazoase $e = 0{,}950 . H_0$.

Aceste constatări au fost aprofundate de P. G r a s s m a n [4], care analizează lanțul de transformări:

combustibil → căldură → energie mecanică → energie termică.

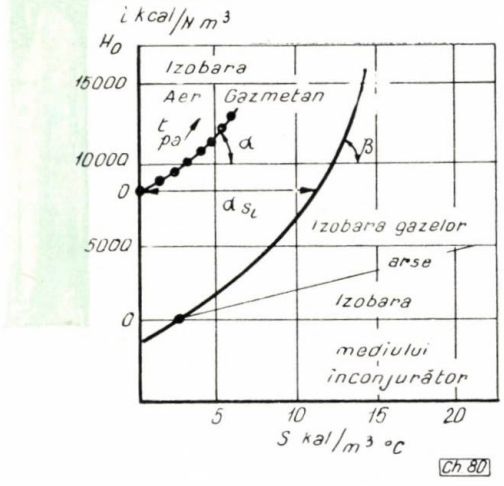


Fig. 3. Reprezentarea procesului de ardere în diagrama *i.s.*

Calculînd expresia exergiei pentru cazul arderii izobare a carbonului, se constată că se pot scrie relaţiile:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2;$$

$$e = i_{CO} + i_{O_2} - i_{CO_2} - T_0 (S_C + S_{O_2} - S_{CO_2});$$

$$e = H_0 - T_0 (S_C + S_{O_2} - S_{CO_2}).$$

Făcînd calculul numeric pentru $T_0 = 300°K$, se obţine pentru exergia acestei reacţii de combustie valoarea de 94 260 kcal/mol, ceea ce arată o creştere mică faţă de valoarea puterii calorifice a carbonului, considerat sub formă de grafit, care este de 94 052 kcal/mol.

Pentru arderea oxidului de carbon, la aceeaşi temperatură ambiantă de 300°K, se pot scrie relaţiile de calcul al exergiei, după cum urmează:

$$CO + {}^1/_2 O_2 \rightarrow CO_2;$$

$$e = H_0 - T_0 (S_{CO} + {}^1/_2 S_{O_2} - S_{CO_2}).$$

Făcînd calculul numeric, a reieşit că exergia molară pentru această reacţie atinge valoarea de 61 414 kcal/mol, mai mică decît puterea calorifică superioară, care este de 67 629 kcal/mol. Acest lucru se explică prin faptul că entropia gazelor introduse, raportată la un mol, este mai mare decît entropia produsului final. Pentru a se realiza o reacţie reversibilă trebuie să se consume lucru mecanic tehnic.

Pentru arderea incompletă a carbonului la oxid de carbon, se pot scrie relaţiile de calcul al exergiei molare:

$$C + {}^1/_2 O_2 \rightarrow 2CO;$$

$$e = H - T_0 (S_C + {}^1/_2 S_{O_2} - S_{CO}).$$

Făcînd calculul numeric, a reieşit că exergia molară pentru această reacţie atinge valoarea de 32 846 kcal/kmol, mai mare decît puterea calorifică superioară de 26 413 kcal/kmol. Se constată că apare exergia molară, constatată deficitară la reacţia oxidului de carbon cu oxigenul, analizată anterior, şi că la combustiile parţiale sau totale se aplică legea lui Hess. Realizarea unui proces de ardere staţionar reversibil este condiţionată de posibilitatea preluării de la mediul ambiant a unei cantităţi de căldură calculată cu relaţia:

$$q = - T_0 (S_C + {}^1/_2 S_{O_2} - S_{CO}).$$

În diagrama *T.S.* procesul de ardere se reprezintă similar cu procesul de destindere a unui gaz ideal, cald, puternic comprimat, deci se poate considera că sistemele chimice sînt ţinute la o entropie coborîtă de către forţele de legătură a reţelei cristaline a grafitului şi că ele tind spre o stare caracterizată printr-o entalpie mai coborîtă. Combustiile în industria chimică se consideră adiabatice, fiindcă nu se schimbă căldura cu mediul înconjurător şi nu se introduce sau scoate lucrul mecanic în timpul acestui proces. Reprezentarea grafică a procesului de ardere în diagrama *i.s.* se face ţinînd cont de puterea calorifică, excesul de aer, temperatura şi presiunea ambiantă, aşa cum rezultă din figura 3.

Entalpia aerului de combustie se consideră zero, iar entalpia combustibilului se consideră egală cu puterea calorifică inferioară. S-au trasat după H. R ö g e n e r [6] izobara pentru amestecul de combustibil (gaz metan) şi aer, izobara gazelor arse şi izobara mediului înconjurător. Cu ajutorul acestei diagrame se poate calcula pierderea de exergie $T_0 . dS_i$ datorită arderii ireversibile, întrucît ea permite citirea directă a mărimii dS, la temperatura de preîncălzire a aerului şi combustibilului. Pentru exemplificare a fost considerată preîncălzirea aerului la 200°C şi rezultă o valoare a lui dS de 10 kcal/m³.grad, ceea ce face ca pentru o temperatură ambiantă de 300°C, pierderile de exergie, datorită transformării ireversibile a căldurii la combustie, să atingă o valoare de 3 000 kcal/m³, ceea ce reprezintă 25,7% din exergia totală apreciată la 8 050 kcal/m³.

Se observă că prin preîncălzire aceste pierderi au scăzut de la 46,5 la 25,7%, iar necesitatea preîncălzirii aerului de combustie rezultă şi din alura izobarei combustibil-aer, comparativ cu alura izobarei gazelor arse ($\alpha < \beta$).

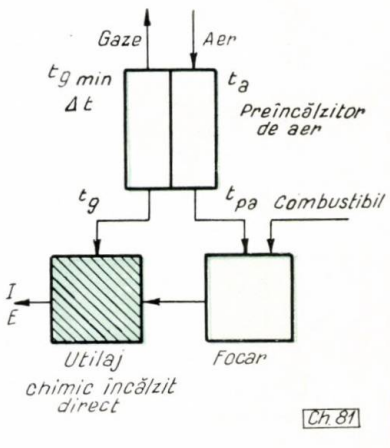


Fig. 4. Instalaţie de ardere cu preîncălzire regenerativă a aerului de combustie.

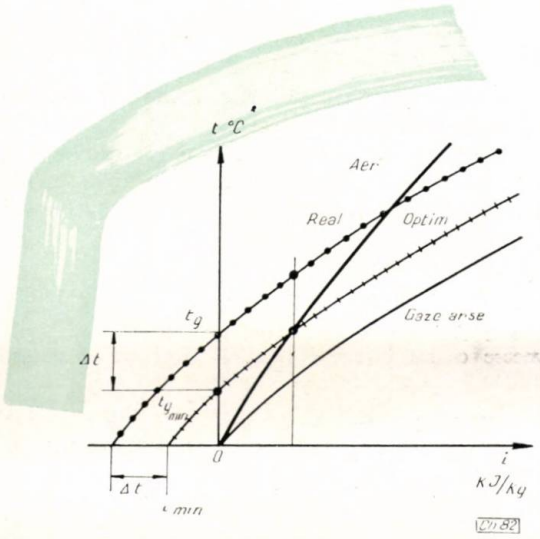


Fig. 5. Diagrama *i.t.* a preîncălzirii regenerative a aerului de combustie pentru ca pierderile de exergie să fie minime.

Cauzele pierderilor de exergie prin ardere ireversibilă sînt precizate de Z. R a n t [7] şi sînt următoarele:

a) amestecarea ireversibilă a gazelor combustibile cu aerul de combustie;

b) transformarea energiei chimice de reacţie în energie termică a gazelor arse se face la o temperatură medie faţă de care are loc mai departe schimbul de căldură pînă la temperatura mediului ambiant.

În diagrama *T.S.*, exergia specifică se reprezintă uşor şi este foarte evidentă diferenţa dintre energia conţinînd exergie şi energia fără exergie, adică fără capacitate de producere a lucrului mecanic tehnic.

Tendinţa logică este de a se produce energie termică din reacţiile chimice la temperaturi cît mai înalte, pentru ca raportul dintre exergia şi energia totală să fie cît mai ridicat.

Utilajele chimice care folosesc pentru încălzire directă gaze arse se prezintă schematic în figura 4, cu următoarele elemente caracteristice:

a) focarul;

b) suprafaţa de schimb de căldură utilă;

c) preîncălzitorul de aer.

În astfel de instalaţii, de exemplu, calcinatoarele de la uzinele de sodă calcinată, se produce o combustie adiabatică, iar aerul de combustie este preîncălzit prin trecerea în contracurent cu gazele arse. Suprafaţa utilă de schimb de căldură preia o cantitate I de energie şi o cantitate E de exergie.

Randamentul exergetic al combustiei cu aer preîncălzit regenerativ se calculează cu relaţia:

$$\eta = \frac{e_g - e_a}{e_c},$$

în care e_a este exergia preluată de aerul preîncălzit.

Analizînd în diagrama *i.t.* modul în care decurge procesul de preîncălzire a aerului de combustie se constată următoarele:

a) dacă se raportează toate mărimile la un normal metru cub de gaze arse, curba caracteristică a aerului de combustie se plasează deasupra liniei caracteristice a gazelor arse;

b) capacitatea calorifică a gazelor de combustie este întotdeauna mai mare decît capacitatea calorifică a aerului de combustie;

c) diferenţa de temperatură între gazele arse şi aer la capătul rece al preîncălzitorului de aer este mai mare decît diferenţa de temperatură la capătul cald al preîncălzitorului de aer;

d) se poate calcula o temperatură minimă a gazelor arse ($t_{min.}$) care să corespundă unei diferenţe de temperatură nule la capătul cald al preîncălzitorului de aer;

e) se trasează în diagrama *i.t.* din figura 5 o curbă paralelă, curba caracteristică a gazelor arse, pînă se întretaie cu curba caracteristică a aerului de preîncălzit şi ea corespunde regimului de preîncălzire în care pierderile de exergie sînt minime;

f) la capătul cald al preîncălzitorului de aer se menţine însă totdeauna o diferenţă de temperatură Δt, care obligă să se lucreze pe o curbă de funcţionare mai sus, deci să rezulte o pierdere de exergie acceptată, care depinde de temperatura de ieşire a gazelor din preîncălzitor.

Rezultă de aici că numai o parte din exergia conţinută în gazele arse poate fi recuperată practic prin preîncălzirea aerului de combustie, iar randamentul exergetic al unui utilaj chimic încălzit direct cu gaze arse este o funcţie de următorii factori:

— puterea calorifică a combustibilului, H_u;
— excesul de aer cu care se lucrează, λ;
— temperatura de preîncălzire recuperativă a aerului, t_a;
— diferenţa de temperatură între gazele arse şi aerul preîncălzit la capul cald al preîncălzitorului de aer, Δt.

Se consideră de obicei că puterea calorifică a combustibilului, excesul de aer şi diferenţa de temperatură la capul cald al preîncălzitorului sînt constante şi fixate prin datele de proiectare, deci operatorului chimic îi este posibil să obţină un randament exergetic maxim numai variind temperatura de preîncălzire a aerului.

În figura 6 se arată alura curbei de variaţie a randamentului exergetic în cazul preîncălzirii regenerative a aerului la diferite temperaturi şi în cazul creşterii excesului de aer.

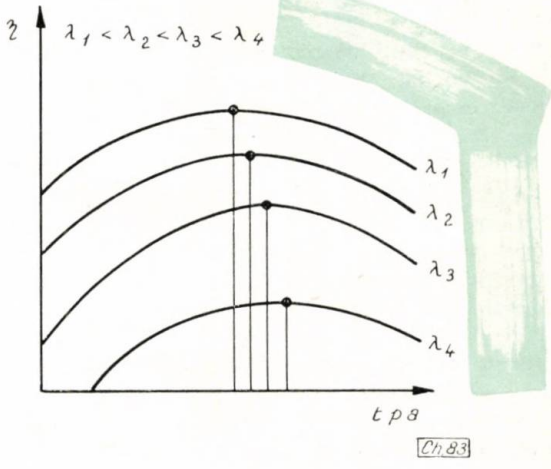


Fig. 6. Variaţia randamentului exergetic funcţie de temperatura recuperativă de preîncălzire a aerului şi de excesul de aer.

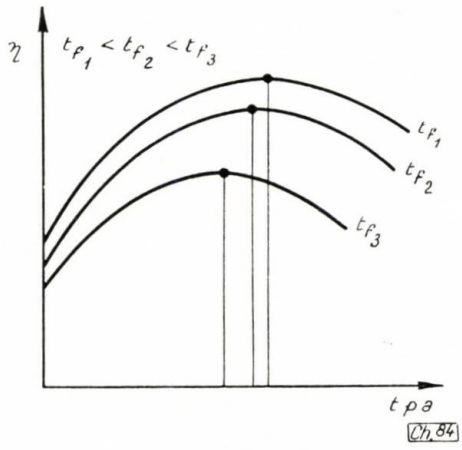


Fig. 7. Variația randamentului exergetic cu temperatura din focar.

Se observă că pentru a avea o diferență de temperatură de 100°C la capul cald al preîncălzitorului se admite o pierdere de exergie de circa 7% și că randamentul exergetic maxim descreşte cînd creşte excesul de aer.

Cu creşterea excesului de aer creşte şi temperatura de preîncălzire a aerului la care se poate obține valoarea maximă a randamentului exergetic, ceea ce este de evitat.

În utilajele chimice prelucrarea materiilor prime și combustibililor prin ardere se produce de cele mai multe ori neadiabatic fiindcă se preia o parte de căldură chiar din focar și se ating temperaturi de combustie maxime, mult inferioare temperaturilor combustiei adiabatice.

Pentru diferite valori de temperaturi maxime în focar, rezultă din figura 7 o variație a randamentului exergetic real, care scade o dată cu temperatura din focar, în timp ce temperatura de preîncălzire la care se obține randamentul exergetic maxim este din ce în ce mică.

Se poate însă observa din ambele reprezentări ale variației randamentului exergetic cu excesul de aer și cu temperatura din focar, că alura curbei randamentului exergetic este plată și că de obicei nu sînt necesare calcule exacte ale temperaturii de preîncălzire a aerului, dar totuși nu apar necesare temperaturi de preîncălzire mai mari de 600°C.

La acest randament exergetic trebuie făcute reducerile datorite pierderilor prin radiație, arderilor incomplete și introducerii aerului fals.

Randamentul exergetic a fost folosit de W. Fratzscher [5] pentru analiza altor transformări ireversibile întîlnite în utilajele chimice:

— expansiune adiabatică cu frecare;
— comprimare adiabatică cu frecare;
— transmitere directă a căldurii prin amestecarea a două substanțe;
— procese ciclice normale (mașini termice);
— procese ciclice inversate (mașini frigorifice și pompe de căldură);
— uscare;
— distilare și rectificare.

Față de analiza ireversibilității procesului de combustie și de transmitere a căldurii, făcută anterior, se poate exemplifica modul de folosire a bilanțului exergetic la proiectarea instalațiilor de lichefiere a aerului după procedeul Linde. Astfel de analize au fost făcute asupra utilajelor termoenergetice din centralele electrice de termoficare și din comparația bilanțurilor termice cu bilanțurile exergetice fiind trase următoarele concluzii [1]:

1. Pierderile cele mai mari în instalațiile termoenergetice apar din cauza arderii ireversibile.

2. Pierderile mari de exergie au loc în cazanele de abur, datorită transmiterii căldurii la diferențe mari de temperatură.

3. Deși cazanele de abur au randamente de peste 90%, iar turbinele numai de 30—45%, pierderile de exergie sînt mai mari în cazan decît în turbină.

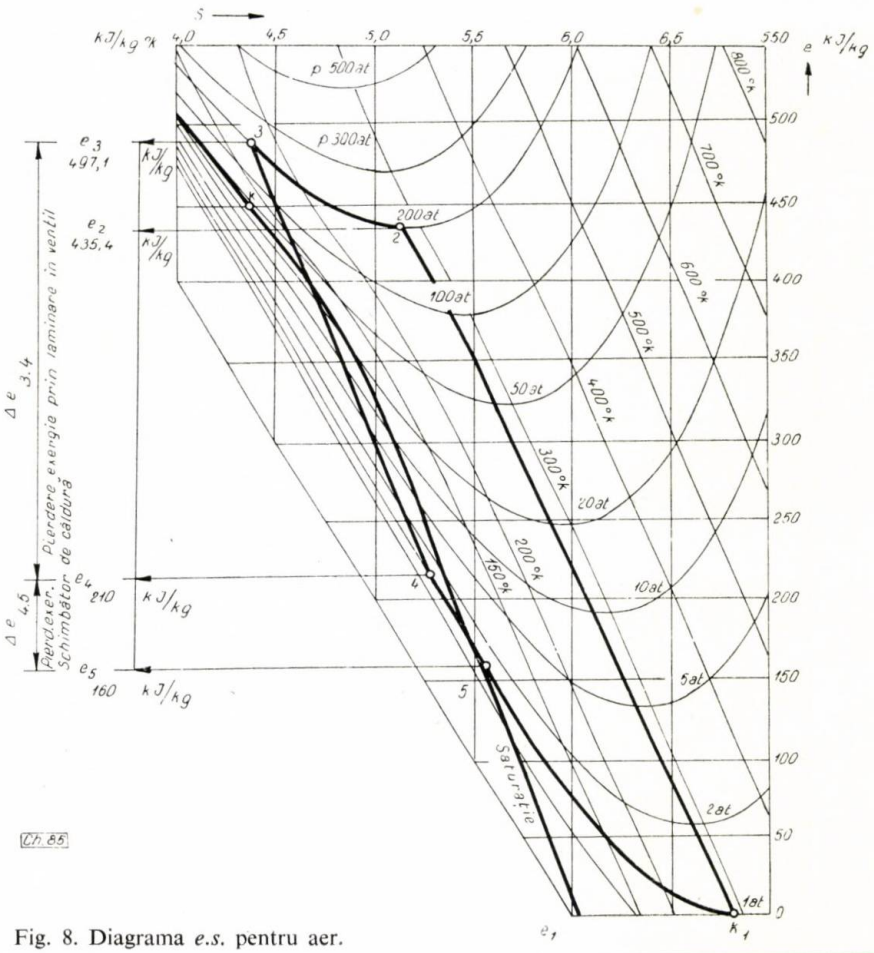


Fig. 8. Diagrama *e.s.* pentru aer.

4. Bilanţul exergetic dă indicaţii utile pentru ameliorarea proceselor termoenergetice.

Analiza exergetică a proceselor de comprimare şi expandare adiabatică a aerului în instalaţiile de producere a oxigenului după procedeul Linde este un exemplu de apreciere a gradului de ireversibilitate a transformărilor care au loc.

Pentru această analiză a fost folosită diagrama *e.s.* pentru aer trasată de H. D. B a e h r [8].

Această diagramă a fost întocmită considerînd ca parametri de stare iniţială ai aerului $T_0 = 288{,}15°C$ şi $p = 1$ bar, la care exergia aerului este nulă.

Din calculele făcute a rezultat că pentru a avea aer lichid la presiunea de 1 bar temperatura trebuie să fie de 78,7°K, iar exergia acestui punct este de 693,3 kI/kg. Considerînd echivalentul caloric al energiei electrice de 3 600 kI = 1 kWh rezultă că pentru producerea unui kg de aer lichid pe oră se consumă cel puţin 0,1929 kW.

Procesul de lichefiere a aerului este însă ireversibil datorită următoarelor operaţii:

— laminarea;

— transmiterea căldurii cu o diferenţă de temperatură la schimbătorul de căldură.

Din figura 9 rezultă presiunea şi temperatura aerului în diferite puncte ale unei instalaţii de lichefiere a aerului prin comprimare la 200 at.

Pentru comprimarea izotermă a aerului se consumă în aceste condiţii un lucru mecanic tehnic echivalent unei exergii de 435,9 kI/kg care în diagrama *e.s* a aerului din figura 8 corespunde punctului *2.*

Schimbul de căldură izobar corespunde punctului *3*, laminarea în ventil este reprezentată prin punctul *4*, iar încălzirea în schimbătorul de căldură este reprezentată prin punctul *5.*

Această prezentare a procesului de comprimare ireversibilă a aerului, urmată de o răcire prin schimbător de căldură cu diferenţa de temperatură de 87,3°C şi de o laminare a aerului de la 200 at la 1 at, permite să se determine următoarele pierderi de exergie:

— pierderile în schimbătorul de căldură 19,7%;

— pierderile în ventilul de laminare 65,5%.

Cu aerul lichid se evacuează 14,8% din exergia consumată pentru comprimarea izotermă a aerului, iar 33,7% din exergie se economiseşte prin răcirea aerului comprimat în schimbătorul de căldură.

Bilanţul exergetic din figura 10 arată sugestiv modul în care a fost folosită exergia şi permite analiza comparativă a diferitelor variante de destindere şi prerăcire a aerului.

Comparînd exergia cuprinsă în aerul lichid cu exergia echivalentă lucrului mecanic de comprimare a aerului se obţine randamentul exergetic al întregului proces de lichefiere şi care este un indiciu al gradului de ireversibilitate.

H. D. B a e h r [8] a calculat variaţia randamentului exergetic în funcţie de presiunea de

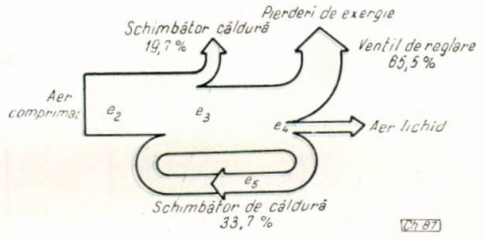


Fig. 10. Bilanţul exergetic al instalaţiei de lichefiere a aerului după procedeul Linde.

comprimare, considerînd că aerul se comprimă de la o stare iniţială caracterizată prin temperatura de 15°C şi presiunea de 1 bar, iar rezultatul se poate vedea în figura 11.

Se remarcă faptul că ridicarea presiunii îmbunătăţeşte puţin randamentul exergetic al procesului Linde de lichefiere a aerului şi ea are un maxim pentru o presiune de comprimare de circa 350 bari.

În practică, nu se recomandă depăşirea presiunii aerului de 200 at fiindcă lucrul mecanic de comprimare devine mic faţă de pierderile prin ireversibilitatea comprimării, şi, de aceea, se preferă, pentru îmbunătăţirea procesului de lichefiere, folosirea altor metode, de exemplu, prerăcirea sau folosirea ciclurilor duble.

Pentru întocmirea bilanţurilor exergetice ale utilajelor chimice este nevoie de o întreagă gamă de diagrame termodinamice în care să se reprezinte grafic transformările reversibile şi ireversibile şi să se stabilească pentru fiecare stare entropia, entalpia şi exergia.

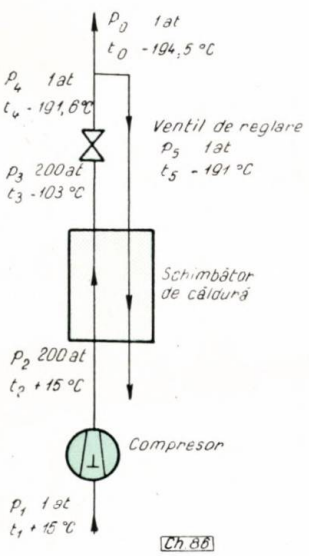


Fig. 9. Schema de principiu a instalaţiei de lichefiere a aerului.

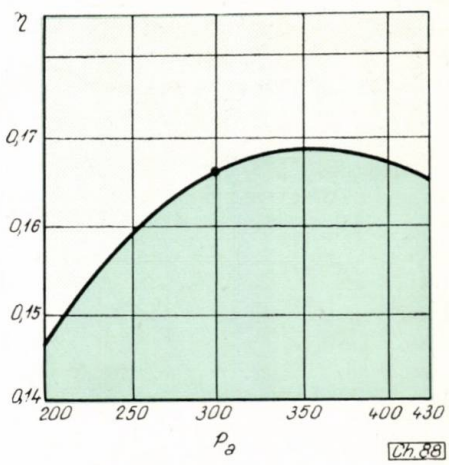


Fig. 11. Variaţia randamentului exergetic al unei instalaţii de lichefiere a aerului în funcţie de presiunea de comprimare.

Determinarea bilanțurilor exergetice la utilajele chimice este ușurată de următoarele diagrame care permit calculul grafic:

Diagrama *e.i.s.* (G r a s s m a n n) (fig. 12).
Diagrama *e.i.s.* (G l a s e r) (fig. 13).
Diagrama *e.s.* (R a n t și K e e n a n) (fig. 14).
Diagrama lg *p.e.* (fig. 15).
Diagrama *T.e.* (S c h m i d t) pentru aer și abur (fig. 16).
Diagrama $e.T_0.s.$ (G r u h n și K e i n e r) pentru aer și abur (fig. 17).

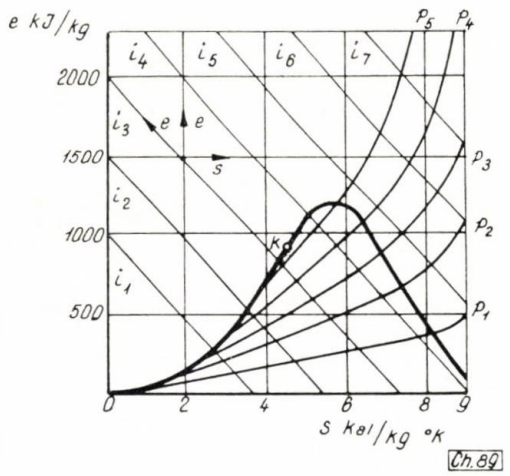


Fig. 12. Diagrama *e.i.s.* pentru vapori de apă.

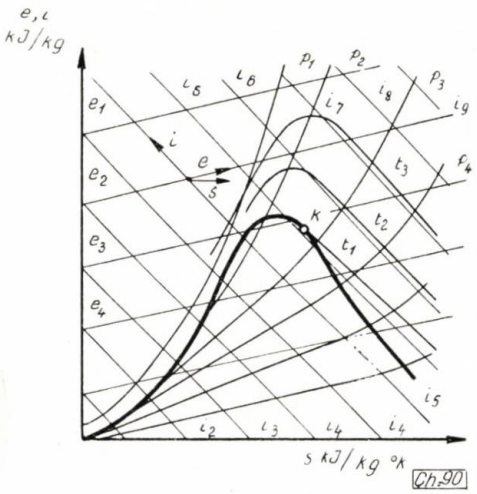


Fig. 13. Diagrama *e.i.s.* pentru vapori de apă.

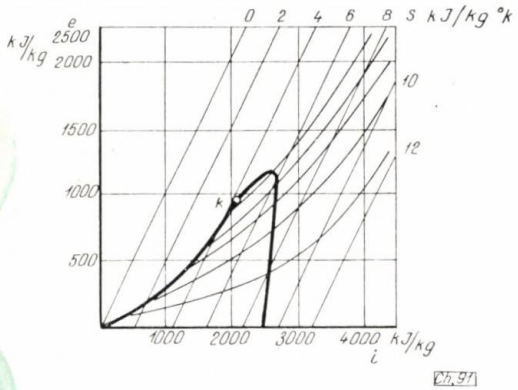


Fig. 14. Diagrama *e.s.* pentru vapori de apă.

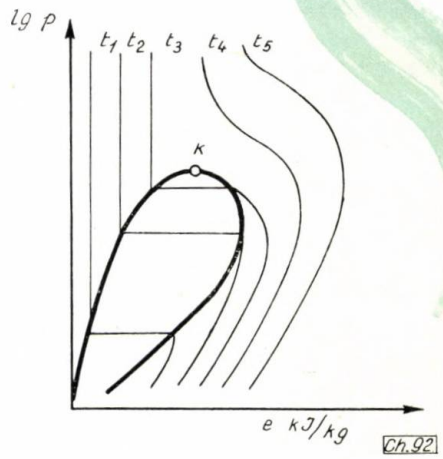


Fig. 15. Diagrama lg *p.e.* pentru vapori de apă.

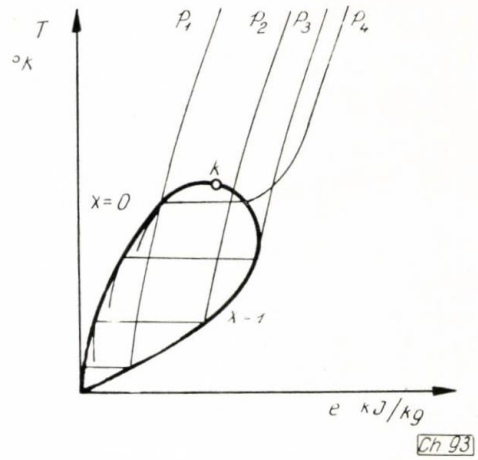


Fig. 16. Diagrama *T.e.*: pentru aer și pentru vapori de apă.

Aceste diagrame au fost întocmite pentru următoarele fluide termice:

— abur;
— gaze arse;
— aer.

Din expresia exergiei rezultă că există o relație liniară între exergie, entalpie și entropie, de aceea se folosește curent și o diagramă *i.s.* pe care au fost trasate curbele de egală exergie.

Diagramele se deosebesc între ele cantitativ și calitativ prin poziția curbei de saturație și alura izobarelor și izotermelor.

Reprezentarea ciclului C a r n o t în diagrama *e.i.* pentru gazele ideale este arătată în figura 18.

Pentru analiza ireversibilității proceselor la diferite temperaturi ale mediului ambiant, s-a dovedit ca foarte utilă diagrama $e.T_0.s$ propusă de G. G r u h n și E. K e i n e r [9] întrucît după trecerea în diagramă a procesului cu ajutorul mărimilor termotehnice (p sau t) și termodinamice (i) se poate face imediat bilanțul exergetic prin citirea exergiei, e, și a pierderilor $T_0.s$.

Se lucrează foarte ușor și cu ajutorul diagramei lui D a r r i e u s care reprezintă în figura 19

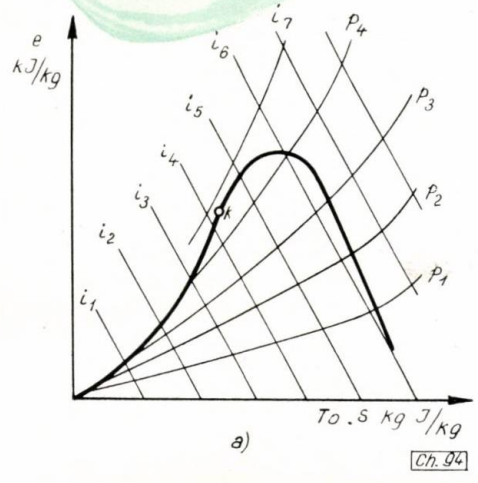
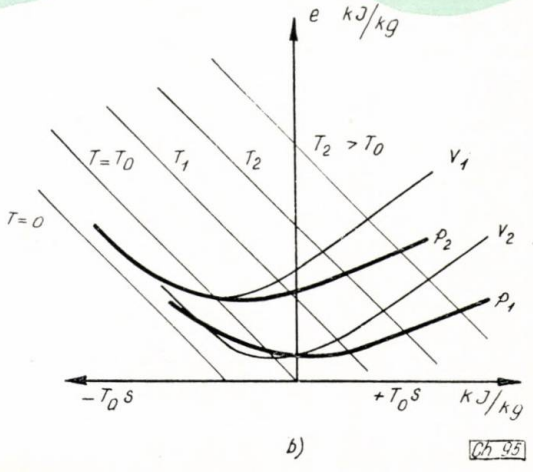


Fig. 17. Diagrama $e.T_0.s$:
a — pentru vapori de apă;



b — pentru aer.

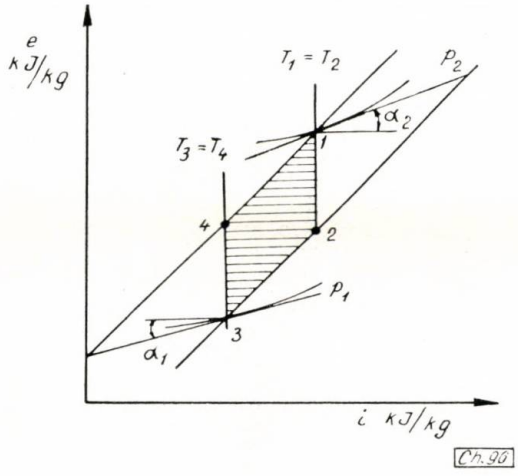


Fig. 18. Reprezentarea ciclului Carnot în diagrama *e.i.*

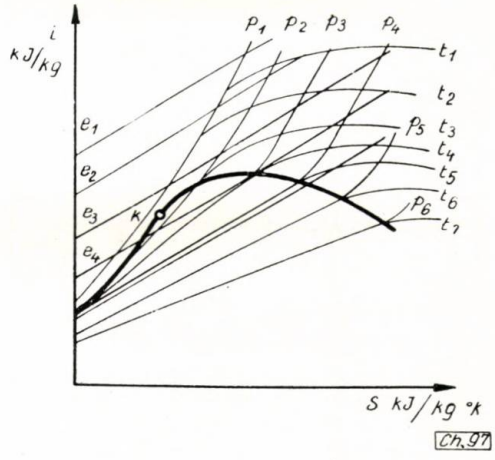


Fig. 19. Diagrama Darrieus pentru vaporii de apă (*i.s*) cu drepte de exergie constantă (e = const.).

diagrama *i.s.* Mollier, care a fost completată cu dreptele de egal *e* și deci poate fi folosită într-o primă etapă la calculul bilanțurilor exergetice.

În concluzie, la proiectarea utilajelor chimice trebuie să se introducă întocmirea bilanțurilor exergetice în afara bilanțurilor de materiale și energie, pentru a se verifica dacă nu s-a întrerupt ciclul de transformare a căldurii în lucru mecanic, la un nivel prea ridicat de temperaturi.

Ciclurile reale vor fi alese plecînd de la ciclurile teoretice, care sînt caracterizate prin lipsa diferenței de temperatură pentru schimbul de căldură.

Se va verifica dacă sacrificiul de exergie este absolut necesar și dacă au fost adaptate cicluri regenerative, care diminuează cantitățile de căldură care se evacuează în mediul ambiant, fără a putea fi valorificate ca lucru mecanic.

Această extindere a termoficării industriale poartă denumirea în literatura tehnică de specialitate de *termoficare internă* și care trebuie să fie extinsă de la sursele de energie termică și electrică a uzinelor chimice la utilajul chimic, care apare ca principalul consumator al acestor forme de energie.

Bibliografie

1. Stăncescu I. D. Bazele tehnice și economice ale termoficării. Editura tehnică, București, 1961.
2. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică. **1**, Editura tehnică, București, 1960.
3. Rant, Z. Zur Bestimmung der spezifischen Exergie von Brennstoffen. În: Allg. Wärmetechn. **10**, nr. 9, iul. 1961, p. 172–176.
4. Grassman, P. Energie und Exergie. În: Bwk **13**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 482–486.
5. Fratzscher, W. Zum Begriff des exergetischen Wirkungsgrads. În: Bwk **13**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 486–492.
6. Rögener, H. Exergieverluste im Dampfkraftprozess. În: Bwk **13**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 493–495.
7. Rant, Z. Der Einfluss der Luftvorwärmung auf die Nichtumkehrbarkeiten der Verbrennung. În: Bwk **13**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 496–500.
8. Baehr, D. H. Ein Exergie-Entropie Diagramm für Luft. În: Chemie ing. Tehn. **33**, nr. 3, mart. 1961, p. 335–338.
9. Gruhn, G., Keiner, E. Untersuchung von Zustandsdiagrammen mit der Exergie. În: Bwk **13**, nr. 11, noiemb. 1961, p. 501–502.

Galia Gruder și Paula Anghel

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACIDULUI SULFAMIC—ELECTROLIT PENTRU RAFINAREA PLUMBULUI

În literatura de specialitate recentă [1] se arată că rafinarea electrolitică a plumbului constituie o metodă modernă de îndepărtare a impurităților din plumbul brut, căpătînd în prezent o utilizare din ce în ce mai largă. Electrolitul cel mai des aplicat pentru electrorafinarea plumbului este soluția apoasă de hexafluosilicat de plumb ($PbSiF_6$) și acid hexafluosilicic (H_2SiF_6). Utilizarea acestui electrolit prezintă dezavantajul degajării de HF din baia de electroliză, ceea ce duce la crearea unei atmosfere nocive și puternic corosive. În același timp, pierderile ireversibile de HF (componentul cel mai scump al băii), ating, după date din literatura de specialitate, 1,5—3 kg HF/1 t Pb rafinat, ridicînd considerabil costul produsului finit [2]. Încercările de înlocuire a acidului hexafluosilicic prin acid tetrafluoboric (HBF_4) au fost legate de aceleași inconveniente provocate de degajarea HF.

În decursul ultimilor ani, cercetările asupra electroliților pentru rafinarea plumbului s-au dirijat către folosirea unui electrolit nou — a acidului sulfamic (acid aminosulfuric, NH_2HSO_3). Cercetări la scară semiindustrială s-au întreprins în U.R.S.S., R. P. Polonă, R. P. Chineză [1].

În anul 1957, Uzina de plumb din San Gavino-Italia a trecut la rafinarea electrolitică a plumbului din băi pe bază de acid sulfamic [1].

Băile de electroliză conțin 45—50 g/l acid sulfamic și 80—85 g/l plumb [1]. Lucrînd la o densitate de curent anodică de 110 A/m^2 și sub o tensiune de 0,5—0,55 V, se obțin randamente de curent de 96—97%.

Utilizarea acidului sulfamic duce la înlăturarea atmosferei toxice și asigură, în același timp, o calitate superioară a plumbului rafinat. După date orientative din literatura de specialitate, costul procesului este mai scăzut decît în cazul utilizării electroliților pe bază de HF.

În legătură cu aceste tendințe moderne, în electroliza plumbului a devenit actuală problema utilizării unor metode cît mai accesibile și mai economice de obținere a acidului sulfamic. În literatura de specialitate sînt indicate mai multe metode pentru obținerea acidului sulfamic, printre care se pot cita: *a)* din uree, trioxid de sulf și acid sulfuric; *b)* din uree și acid clorsulfonic; *c)* din hidroxilamină și bioxid de sulf [3, 4].

Cercetările efectuate în laborator s-au axat pe o metodă de sinteză simplă, aplicată în U.R.S.S.: obținerea acidului sulfamic în două etape, prima constînd în reacția directă dintre SO_3 și NH_3 în fază gazoasă, cu formare de imidbisulfat de amoniu, și a doua — în hidroliza acestei sări în prezența acidului sulfuric, cu formare de acid sulfamic.

Metoda prezintă avantajul simplității, se realizează cu randamente ridicate și poate fi aplicată cu ușurință în industrie, în special pe lîngă fabricile de acid sulfuric, care dispun de SO_3.

Partea experimentală

1. Obținerea imidbisulfatului de amoniu

Imidbisulfatul de amoniu se obține prin reacția dintre NH_3 gazos și SO_3, conform reacției:

$$3\,NH_3 + 2\,SO_3 \rightarrow NH(SO_2ONH_4)_2.$$

Amoniacul gazos s-a luat din butelie. SO_3 s-a obținut prin încălzirea acidului sulfuric oleum cu 16% SO_3.

Instalația pentru obținerea imidbisulfatului a constat din:

— un balon cu trei gîturi, prevăzut cu încălzire cu bec de infraroșu, pentru descompunerea oleumului;

— un balon cu trei gîturi ce constituie reactorul pentru formarea imidbisulfatului de amoniu. Aici intră

Tabela 1

ÎNCERCĂRI DE OBȚINERE A ACIDULUI SULFAMIC ÎN LABORATOR PRIN SINTEZA DIRECTĂ DINTRE NH_3 și SO_3

Faza I: *imidbisulfatul de amoniu*

Nr. șarjei	CONDIȚII DE LUCRU					Cantitatea de imidbisulfat de amoniu obținută, g	CONSUMURI DE MATERIALE						Randament în imidbisulfat de amoniu (raportat la SO_3 consumat), %
							NH_3			SO_3			
	durata reacției, h	debit NH_3, l/h	cantitatea de H_2SO_4 fumans cu 60% SO_3 consumată, ml	temperatura în vasul de degajare a SO_3, °C	temperatura în reactor, °C		cantitatea teoretic necesară, g	practic consumat (în exces), l	consumat în reacție, g	cantitatea teoretic necesară, g	H_2SO_4 fumans folosit, ml	cantitatea de SO_3 practic degajată, g	
1	1,5	29,2	190	130—140	200—210	114	27,5	43,7	33,2	86,3	190	95	91
2	2,5	33,2	365	130—140	200—250	220	53,2	83	63	167	365	182	92
3	3,5	49	740	130—140	200—250	475	115	172	130	360	740	371	97

Faza II: *acidul sulfamic*

Nr. șarjei	Cantitatea de imidbisulfat de amoniu obținută, g	CONSUMUL DE MATERIALE			Cantitatea de acid sulfamic umed obținută, g	PRODUS FINIT			Randamentul reacției de transformare, %
		apă pentru dizolvare, ml	H_2SO_4 98% pentru dizolvare, ml	H_2SO_4 98% pentru precipitare, ml		umiditatea aproximativă, %	acid sulfamic 100% obținut, g	acid sulfamic teoretic corespunzător imidbisulfatului, g	
1	114	93	15,5	65,5	69	27	50	52,5	95
2	220	123	20	120	117	17,5	96,5	101	95,5
3	475	390	64,5	270	249	16,5	208	218	95,5

SO_3 format în vasul precedent și amoniacul din butelie al cărui debit se măsoară cu un flowmetru. Temperatura se măsoară cu un termometru. Gazele în exces împreună cu praf de imidbisulfat trec apoi printr-un vas-capcană ce reține praful, apoi printr-un alt vas cu apă, după care ies din instalație.

În reactor se introduce un mic exces de amoniac față de cantitatea necesară stoechiometric.

Excesul de amoniac se identifică cu o hîrtie indicatoare cu fenolftaleină pusă după vasul-capcană.

La un exces de SO_3 peste raportul molar $NH_3 : SO_3 = 3 : 2$, produsul reacției în loc să fie în formă de fulgi, ușor de scos din reactor, este o substanță sticloasă, care aderă puternic la pereții reactorului.

Datorită efectului exotermic al reacției, temperatura în reactor poate crește pînă la 300°C.

Imidbisulfatul de amoniu format precipită sub forma unei pulberi ușoare, albe și se colectează la partea de jos a reactorului și a vasului-capcană.

O influență favorabilă asupra procesului o are mărirea concentrației de SO_3 în gazele sulfurice care intră în reactor. La concentrații ridicate de SO_3 în gaze, treapta de formare a imidbisulfatului decurge cu o degajare mai mare de căldură, pulberea se obține uscată și cu un conținut al produsului de bază pînă la 99%.

2. *Obținerea acidului sulfamic*

Formarea acidului sulfamic din imidbisulfatul de amoniu are loc conform reacției:

$$NH(SO_2ONH_4)_2 + H_2O \rightarrow NH_2HSO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Reacția decurge în două etape. Prima etapă constă în hidroliza imidbisulfatului de amoniu cu formare de acid sulfamic în soluție. Hidroliza are loc în prezența acidului sulfuric (soluție 20%), la temperatura de 55°C. A doua etapă constă în separarea cristalelor de acid sulfamic din soluție. Separarea cristalelor se face prin ridicarea concentrației acidului sulfuric din soluție pînă la 38—39%, urmată de răcirea soluției pînă la 20°C. Prin aceasta se scade mult solubilitatea acidului sulfamic și el precipită din soluție sub formă de cristale albe.

Hidroliza imidbisulfatului de amoniu și precipitarea acidului sulfamic s-au făcut în pahare obișnuite de laborator.

Condițiile de lucru și datele obținute în laborator sînt centralizate în tabela 1.

Acidul sulfamic este o substanță cristalină, incoloră, nehigroscopică. Are o greutate specifică de 2,126 g/cm³; punctul de topire este de 205°C. Este ușor solubil în apă (21 g/100 g apă la 20°C și 37 g/100 g apă la 60°C). Soluțiile apoase ale acidului sulfamic sînt puternic ionizate și au o bună conductibilitate electrică.

Pe lîngă utilizarea arătată, acidul sulfamic este utilizat în tehnologia coloranților, a hîrtiei și a fibrelor textile (agent de înmuiere), în chimia analitică etc.

Bibliografie

1. Loskutov, F. M. și Orlovțev, I. V. Rafinarea electrolitică a plumbului. În: Țvetnîie metalli nr. 5, mai 1962, p. 31—38.
2. Homeakov, V. G., Maşoveț, V. P. și Kuzmin, L. L. Tehnologia industriilor electrochimice, Editura tehnică, București, 1956.
3. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, **13**, p. 285.
4. Iamada Tosi și Sibaiama Kadzuo. Obținerea acidului sulfamic. Pat. japonez nr. 1523, 1.03.60 (după R.J. Himii, 1961, **16**, nr. 16, K 88).

NUMERE MAGICE DE ELECTRONI ŞI DE NUCLEONI

A. T. Balaban

În fiecare an apare un număr apreciabil de monografii [1—5] şi comunicări, de exemplu [6—11], care propun noi moduri de reprezentare a sistemului periodic. Acest fapt dovedeşte că deşi baza fizică a periodicităţii chimice este astăzi bine înţeleasă, nu s-a găsit o formă pe deplin satisfăcătoare de reprezentare clară a acestei periodicităţi; de altfel, însuşi Mendeleev a propus două forme pentru tabelul său (aşa-numitele formă scurtă şi formă lungă).

În prezentul referat se discută şi se compară numerele de electroni şi de nucleoni care conferă atomului, respectiv nucleului, stabilitatea maximă, pe baza formulelor (1) şi (2), dintre care unele (2b—2d) nu sînt descrise în literatură.

Dacă se adoptă pentru reprezentarea sistemului periodic al elementelor forma arătată în tabela 1, care diferă de forma uzuală [12, 13] prin reprezentarea pe linii separate a elementelor cu numere cuantice azimutale $l = 0$, respectiv 1, corespunzînd aceluiaşi număr cuantic principal (adică dacă se scoate în evidenţă schimbarea numărului cuantic azimutal l la trecerile Be—B şi Mg—Al; model «aufbau» inversat [14—17])*, atunci poate fi uşor observată legea după care au loc «neregularităţile» tabelului lui Mendeleev, adică salturile Ca—Sc, Sr—Y, Ba—La—Ce etc.

* Principiul de aufbau afirmă că umplerea cu electroni a orbitalelor se face în ordinea energiei crescînde.

Tabela 1

SISTEMUL PERIODIC

Perioada	s (l=0)		p (l=1)						d (l=2)										f (l=3)													
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IIIb	IIb														
1	1 H	2 He																														
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																								
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																								
4	19 K	20 Ca							21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn														
			31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																								
5	37 Rb	38 Sr							39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd														
			49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																								
6	55 Cs	56 Ba							57 La										58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Cp
										72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg														
			81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																								
7	87 Fr	88 Ra							89 Ac										90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 Rd	103 Lw
										104	105	106	107	108	109	110	111	112														
			113	114	115	116	117	118																								

Tabela 2

COMPLETAREA PĂTURILOR ELECTRONICE ÎN ATOMI

Nivelul	Numărul de electroni	Elementele		Perioada	Numărul de elemente
		Z	simbol		
$1s$	2	1–2	H–He	I	2
$2s$	2	3–4	Li–Be	II	8
$2p$	6	5–10	B–Ne		
$3s$	2	11–12	Na–Mg	III	8
$3p$	6	13–18	Al–Ar		
$4s$	2	19–20	K–Ca		
$3d$	10	21–30	Sc–Zn		
$4p$	6	31–36	Ga–Kr	IV	18
$5s$	2	37–38	Rb–Sr		
$4d$	10	39–48	Y–Cd		
$5p$	6	49–54	In–Xe	V	18
$6s$	2	55–56	Cs–Ba		
$4f$	14	58–71	Ce–Cp		
$5d$	10	57; 72–80	La; Hf–Hg		
$6p$	6	81–86	Tl–Rn	VI	32
$7s$	2	87–88	Fr–Ra		
$5f$	14	90–103	Th–Lw		
$6d$	10	89; 104–112	Ac; 104–112		
$7p$	6	113–118	113–118	VII	32
$8s$	2	119–120	119–120		
$5g$	18	122–139	122–139		
$6f$	14	140–153	140–153		
$7d$	10	121; 154–162	121; 154–162		
$8p$	6	163–168	163–168	VIII	50
$9s$	2	169–170	169–170	IX	50

Considerînd ordinea în care se completează păturile electronice cu diferite valori ale lui l rezultă următoarea serie regulată: $s\ ;\ s\ ;\ p, s\ ;\ p, s\ ;\ d,\ p,\ s\ ;\ d,\ p,\ s\ ;\ f,\ d,\ p,\ s\ ;\ f, \ldots$ Apare clar că «neregularităţile» amintite urmează în realitate o lege precisă, care permite prin extrapolare să se prevadă modul de completare a păturilor electronice în elemente cu $Z > 103$, aşa cum se arată în tabela 2. Această lege de completare a fost enunţată [18–23] sub forma echivalentă a «regulii $n + l$» (completarea se face în ordinea creşterii sumei $n + l$, iar la valori $n+l$ egale, în ordinea creşterii lui n). Transpunerea în formă matematică a acestei regularităţi permite să se obţină următoarea formulă pentru numerele de ordine Z_0 ale gazelor nobile care încheie perioadele:

$$Z_0 = \frac{n}{6}\,[(n+3)^2 + 5] \qquad \text{pentru } n \text{ par} \qquad (1a)$$

$$Z_0 = \frac{n}{6}\,[(n+3)^2 + 5] - \frac{1}{2}\,(n + 2) \text{ pentru } n \text{ impar.} \qquad (1b)$$

Faptul că formulele (1a) şi (1b) duc tocmai la numerele de ordine ale elementelor care completează păturile cu $l = 1$ (cu excepţia păturii $1s$, la care se completează $l=0$) este arătat în tabela 3. Se poate spune că formulele (1) redau «numerele magice electronice», adică numerele de electroni care corespund completării păturilor electronice, deci unei mari stabilităţi chimice, care se explică prin completa nereactivitate chimică a gazelor nobile*. Analiza matematică a sistemului periodic ducînd la formule analoge a fost efectuată de diverşi autori [24–31], iar «neregularităţile» au putut fi explicate pe baza teoriei statistice Thomas – Fermi (compară [32]).

În prevederea configuraţiei electronice a elementelor transuraniene, regula de completare a păturilor electronice confirmă ideea lui Seaborg [33], a existenţei grupei actinidelor ($Z = 90–103$), şi contrazice ideea subgrupelor uranide sau curide produse de Haissinsky [34] şi de Bedreag [7, 35]. Abaterea de la regula generală care se întîlneşte la La ($Z = 57$) şi Ac ($Z=89$) şi care în tabela 2 a fost presupusă că se repetă la elementul 121 nu afectează formula pentru Z_0.

În ultimii ani s-a remarcat că există şi o periodicitate a stabilităţii configuraţiei nucleare în funcţie de numerele de nucleoni, ceea ce a dus la modelul în pături al nucleului [36, 37]. În forma mai nouă de «model unificat» (îmbinînd noţiunile modelului picăturii, care explică bine comportarea nucleelor excitate, şi ale modelului în pături, care explică bine comportarea nucleelor în starea lor fundamentală), această reprezentare a nucleului este general acceptată în prezent. Stabilitatea maximă, evidenţiată prin diverse criterii (abundenţă mare în natură, număr mare de izotopi stabili, lipsa izomeriei, secţiune mică de absorbţie a neutronilor termici, mare energie specifică de legătură, timpi mari de înjumătăţire şi energii mici ale dezintegrării β etc.), se observă la nuclee care conţin aşa-numitele numere magice de nucleoni (protoni Z sau neutroni $A-Z$, nu însă şi suma lor A). După date mai vechi [36–38], aceste numere magice sînt 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, iar completarea păturilor de nucleoni are loc în ordinea următoare, care conţine şi ea o regularitate evidentă a numerelor l: $1s$; $2p$; $3d$, $2s$; $4f$, $3p$; $5g$, $4d$, $3s$; $6h$, $5f$, $4p$; $7i$, $6g$, $5d$, $4s$; $8j$. Numerele magice apar după $2n$ elemente în grupele la care $l = n-1$. Tabela 4 arată cum se pot obţine numerele magice nucleare ξ_0 pe baza principiului de aufbau [39].

Se poate găsi uşor o formulă care să dea numerele magice nucleonice ξ_0:

$$\xi_0 = \frac{n}{3}\,(n^2 + 5) \qquad \text{pentru } n > 2 \qquad (2a)\ [39, 40]$$

$$\xi_0 = \frac{n}{3}\,(n^2 + 5) + n\,(n - 1) \text{ pentru } n \leqslant 2. \qquad (2b)$$

În ultima vreme s-a precizat [41] că stabilităţi deosebite se observă şi la numerele de nucleoni 14, 64 şi 152, care ar corespunde unor subpături nucleare (spre deosebire de celelalte numere magice, care se referă atît la protoni cît şi la neutroni, numerele magice 126 şi 152 se referă numai la neutroni, întrucît nu se cunosc nuclee cu $Z > 103$). Pentru a îngloba şi aceste numere se propune formula:

$$\xi_0 = \frac{n}{3}\,(n^2 + 5) - \frac{n^2}{2} \text{ pentru } n > 2 \text{ şi par.} \qquad (2c)$$

În fine se menţionează [42] că ar exista anumite numere magice pentru neutroni (nu însă şi pentru protoni), şi anume 90, 116 şi 152, pentru care se poate deduce formula:

$$\xi_0 = n^2 + 21n - 80 \text{ pentru } n \geqslant 4. \qquad (2d)$$

Formula (2b) este de fapt necesară doar pentru numărul magic 8, întrucît înlocuind în formula (2a) diversele valori ale lui n începînd cu 1 se obţin numerele 2, 6, 14, 28, 50, 82, 126, 184, . . ., din care singurul care nu este admis ca număr magic este 6; pentru $n=1$ şi $n=3$, formula (2b) dă numerele magice 2 şi 20, care se obţin şi cu ajutorul formulelor (2a) şi (2c)

* În fluorurile argonului ArF_2 şi ArF_4 recent descoperite participă probabil orbitali d.

Tabela 3

NUMERE MAGICE DE ELECTRONI CONFORM FORMULELOR (1)

n	1	2	3	4	5	6	7	8
Z_0	2	10	18	36	54	86	118	168
Formula	1b	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a

Tabela 4

NUMERE MAGICE DE NUCLEONI

Lungimea «perioadei»		Numere magice	
2 (1)	= 2	2	= 2
2 (1 + 1)	= 4	2 + 4	= 6
2 (1 + 1 + 2)	= 8	2 + 4 + 8	= 14
2 (1 + 1 + 2 + 3)	= 14	2 + 4 + 8 + 14	= 28
2 (1 + 1 + 2 + 3 + 4)	= 22	2 + 4 + 8 + 14 + 22	= 50
2 (1 + 1 + 2 + 3 + 4 + 5)	= 32	2 + 4 + 8 + 14 + 22 + 32	= 82

Tabela 5

NUMERE MAGICE DE NUCLEONI CONFORM FORMULELOR (2)

n	1	2	3	4	4	5	6	6	7	7	8	8	9	9
ξ_0	2	8	14	20	28	50	64	82	116	126	152	184	190	258
Formula	2a, 2b	2b	2a	2c, 2d	2a	2a, 2d	2c	2a, 2d	2d	2a	2c, 2d	2a	2d	2a

Este demnă de remarcat similaritatea între formulele (1a) şi (2a), respectiv (1b) şi (2c). Este însă greu de precizat dacă această similaritate are o semnificaţie mai profundă, întrucît corespondenţele semnalate între structura electronică şi cea nucleară [43–46] nu par a fi decît parţial fundate.

Numerele magice de nucleoni 184 şi 258 prezise de formula (2a) satisfac condiţia impusă de modelul statistic al nucleului, ca diferenţa între $\xi_0^{1/3}(n+1) - \xi_0^{1/3}(n)$ să fie constantă [38]. Într-adevăr se arată uşor că:

$$\lim_{n\to\infty}\left[\xi_0^{1/3}(n+1) - \xi_0^{1/3}(n)\right] = 3^{-1/3}$$

Rămîne de văzut dacă numerele magice prezise pentru electroni (118, 168)) şi nucleoni (184 sau 190 şi 258) vor putea fi observate experimental, întrucît pentru nucleele cu $Z>102$ se prevăd timpi de înjumătăţiri mici. Din extrapolarea domeniului de stabilitate maximă a nucleelor se vede că izotopul cel mai stabil al elementului 120 trebuie să conţină 184 de neutroni. De aceea ar părea interesant ca în căutarea de noi elemente transuraniene să se sară regiunea elementelor cu $Z=105-115$ şi să se caute izotopi ai elementelor 118–126, şi în special ai elementelor cu $Z=118$ (număr magic de electroni), $Z=120$ (număr magic de neutroni) şi $Z=126$ (număr magic de protoni), întrucît nu este exclus ca timpii de înjumătăţire ai ultimelor două elemente cu numere magice de nucleoni să fie suficient de mari pentru a permite obţinerea lor. Cu toate că s-a afirmat [47] că limita sistemului periodic ar fi la $Z=120$ şi că Seaborg a presupus că se vor putea obţine elemente doar pînă la $Z=108$ [48], calcule exacte efectuate, fără a lua în considerare mărirea stabilităţii nucleare la numere magice de nucleoni, arată [49] că timpul de înjumătăţire coboară sub 10^{-4} s abia la elemente cu $Z=147$ şi $A=500$, din cauza fisiunii şi emisiei spontane de neutroni.

Bibliografie

1. Sciukarev, S. A. Sistema elementov D. I. Mendeleeva, Izd. Leningr. Gos. Univ., 1954.
2. Mazurs, E. G. Types of Graphic Representation of the Periodic System of Chemical Elements, La Grange, Illinois, 1957.
3. Cooper, D. G. The Periodic Table, Butterworths Sci. Publ. London, 1958.
4. Dockx, S. Théorie fondamentale du système périodique des éléments, Office International de Librairie, Bruxelles, 1959.
5. Sanderson, R. T. Chemical Periodicity, Reinhold Publ. Corp, New York, 1960.
6. Mazurs, E. G. În: Chem. Ztg. **80**, 1956, p. 195.
7. Bedreag, C. G. În: Bull. école polytechnique de Jassy, **3**, 1948, p. 317; Studii şi cercetări, **3**, 1952, p. 71.
8. Ionescu, M. V. În: Studii şi cercetări chim. Acad. R.P.R., filiala Cluj, 7, 1956, p. 7.
9. Tomkeieff, S. I. În: Science Progr. **43**, 1955, p. 28.
10. Semişin, V. I. În: J. obşcei himii, **25**, 1955, p. 2 375.
11. Clifford, A. A. În: Nature, **186**, 1960, p. 154.
12. Luder, W. F. În: J. Chem Educ, **16**, 1939, p. 393; **22**, 1945, p. 221; **24**, 1947, p. 588.
13. Nenițescu, C. D. Chimie generală, Bucureşti, Editura C.F.R., 1949.
14. Murașov, G. M. În: J. obşcei himii **19**, 1949, p. 399.
15. Walker, W. R. şi Curthoys, G. C. În: J. Chem. Educ. **33**, 1956, p. 69.
16. Longuet-Higgins, H. C. În: J. Chem. Educ. **34**, 1957, p. 30.
17. Eichinger, J. W. În: J. Chem. Educ. **34**, 1957, p. 70.
18. Ta, Y. În: Ann. Phys. [12] **1**, 1946, p. 88.
19. Yi, P. În: J. Chem. Educ. **24**, 1947, p. 567.
20. Hakala, R. W. În: J. Chem. Educ. **25**, 1948, p. 229.
21. Simmons, L. M. În: Nature, **186**, 1960, p. 154.
22. Carroll, B. şi Lehrman, A. În: J. Chem. Educ. **25**, 1948, p. 662.
23. Klecikovski, V. M. În: Dokl. Akad. Nauk **80**, 1951, p. 603; **86**, 1952, p. 691; **92**, 1953, p. 923; **95**, 1954, p. 1 173; J. eksper. i teoret. fiz. **23**, 1952, p. 115; **26**, 1954, p. 760; **30**, 1956, p. 199; Optika i spektroskopia **2**, 1957, p. 1.
24. Marson, L. M. şi Zucchi, V. În: Chimica (Milano) **31**, 1955, p. 369.
25. Marson, L. M. În: Nature **177**, 1956, p. 1 **179**.
26. Tomkeieff, M. V. În: Nature **167**, 1951, p. 954.
27. Keller, J. În: Rev. soc. quim. Mexico **2**, 1958, p. 161.
28. Tudos, F. În: Naturwiss. **41**, 1954, p. 138.
29. Kapustinski, A. F. În: Dokl. Akad. Nauk **80**, 1951, p. 365.
30. Simmons, L. M. În: J. Chem. Educ. **24**, 1947, p. 588; **25**, 1948, p. 658.
31. Hakala, R. W. În: J. Phys. Chem. **56**, 1952, p. 178.
32. Tietz, T. În: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **9**, 1958, p. 73; Ann. Physik [7], **5**, 1960, p. 237.
33. Seaborg, G. T. The Transuranium Elements, Yale Univ. Press şi Methuen & Co., 1958.
34. Haissinsky, M. În: Experientia **9**, 1953, p. 117.
35. Bedreag, C. G. În: Comunicările Acad. R.P.R. **5**, 1955, p. 1 573; Compt. rend. **240**, 1955, p. 1 767.
36. Geoppert-Mayer, M. şi Jensen, H. D. Elementary Theory of Nuclear Shell Structure, J. Wiley and Sons, New York, 1955; Feenberg, E. Shell Theory of the Nucleus, University Press, Princeton, 1955.
37. Elliott, J. P. şi Lane, A. M. Handbuch der Physik, Springer Verlag, vol. **39**, p. 241.
38. Groşev, L. V. şi Sapiro, I. S. Spectroscopia nucleelor atomice, Editura tehnică, Bucureşti, 1956.
39. Bagge, E. În: Naturwiss. **35**, 1948, p. 375; **38**, 1951, p. 473.
40. Valente, F. A. În: Phys. Rev. **78**, 1950, p. 77 .
41. Lavruhina, A. K. Succesele chimiei nucleare. Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1962.
42. Selinov, I. P. Periodiceskaia sistema izotopov, Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moskva, 1962.
43. Kapustinski, A. F. În: Izv. Akad. Nauk, Otdel. Him. Nauk **3**, 1953, p. 12.
44. Lepsius, R. şi Asunmaa S. K. În: Naturwiss, **43**, 1956, p. 154, 324; **41**, 1954, p. 266, 366 şi articole anterioare.
45. Corlin, A. În: Naturwiss, **44**, 1957, p. 580.
46. Ponomarev, V. V. În: J. Fiz. Him. **31**, 1957, p. 2 591.
47. Landry, B. A. În: Main Current of Thought, **16**, 1960, p. 82; C.A. **54**, 1960, 10 427.
48. Seaborg, G. T. În: Endeavour, **18**, 1959, p. 5.
49. Werner, F. G. şi Wheeler J. A. În: Phys. Rev. **109**, 1958 p. 126.

PROTECȚIA muncii

Aparat de decontaminare pentru laboratoare de radioizotopi

I. Szantai și Cornelia Gherman

Problema decontaminării vaselor, a instrumentelor și a diferitelor obiecte folosite în practica laboratoarelor de radioizotopi nu este pînă în prezent suficient rezolvată în complexitatea ei [1].

Decontaminarea se execută, în general, prin spălare cu apă și diferiți reactivi. În cursul acestei operații, pe lîngă decontaminarea propriu-zisă, problema principală rămîne evitarea contaminării accidentale a personalului manipulator, atît prin contactul direct cu materialul contaminat cît și prin aerosolii care apar în atmosferă.

Pentru rezolvarea acestei probleme s-a construit un aparat de decontaminare, confecționat în întregime din plăci de plexiglas (polimetacrilat de metil), constituind un sistem complet închis, care se poate aplica pe chiuvetele de laborator.

Descrierea aparatului

Aparatul de decontaminare (fig. 1) este compus din următoarele piese:

- un dispozitiv de decontaminare;
- o consolă, fixabilă la perete;
- două rezervoare de sticlă, cu cîte două robinete și
- un distribuitor de soluții de decontaminare.

Dispozitivul de decontaminare are patru compartimente, și anume:

Compartimentul *1*, care asigură decontaminarea pipetelor. Alimentarea sa cu apă și soluții de decontaminare este comună cu a compartimentului *2*. Pipetele contaminate se fixează pe olivele distribuitorului, confecționate din polimetacrilat, cu ajutorul tuburilor de cauciuc, de mărime și grosime adecvate. Lungimea tuburilor de cauciuc trebuie astfel aleasă încît vîrfurile pipetelor să ajungă în vana care asigură decontaminarea acestora. Apa și soluțiile de decontaminare din vană, prin scurgere, ajung în chiuvetă și curg în sistemul de canalizare. Așezarea și scoaterea pipetelor în compartimentul *1* se fac prin ușa glisantă, situată lateral (fig. 2).

Pentru economisirea lichidelor de decontaminare, acele tuburi care nu sînt prevăzute cu pipete urmează a fi astupate cu ajutorul unor dopuri de sticlă sau din polimetacrilat.

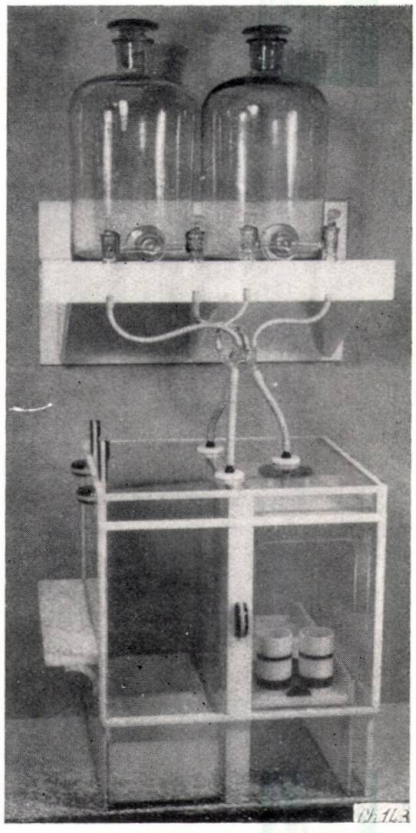


Fig. 1.

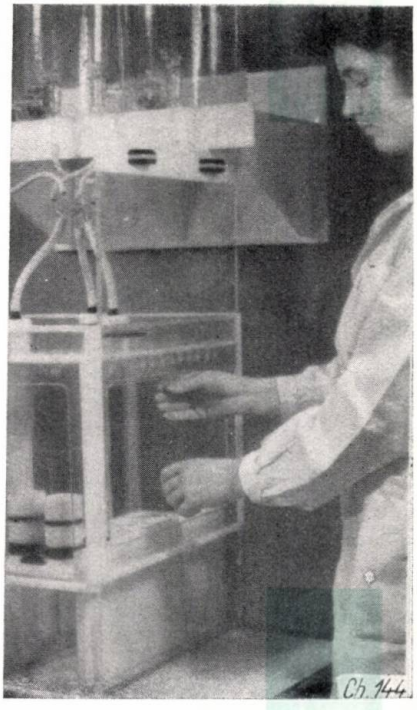


Fig. 2.

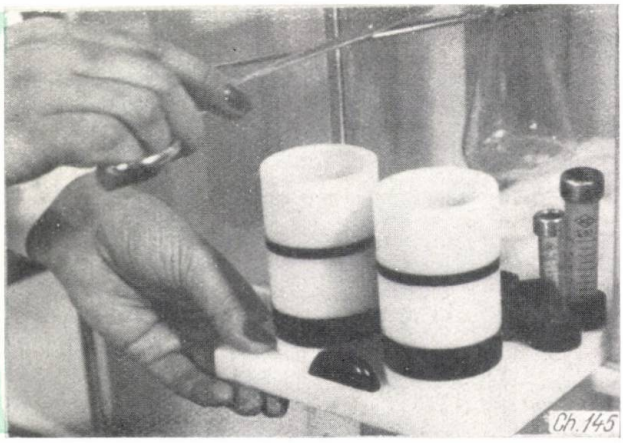


Fig. 3.

Compartimentul *2* efectuează decontaminarea vaselor, a eprubetelor, a siringilor, a acelor de siringă utilizate în munca cu radioizotopi. Olivele prin care curg apa şi soluţiile de decontaminare constituie un sistem de duş şi sînt astfel centrate încît jetul de apă să bată în centrul locurilor fixate pentru obiectele de decontaminat. Vasele şi celelalte obiecte contaminate se aşază pe o tavă mobilă, care se introduce în spaţiul de spălare, cu ajutorul unei şine fixate pe peretele acestui compartiment (fig. 3).

Locurile obiectelor de decontaminat sînt strunjite în tava amintită mai sus, confecţionată din polimetacrilat. După terminarea decontaminării, tava, purtînd obiectele decontaminate, poate fi scoasă prin uşa glisantă anterioară a aparatului. Scurgerea lichidelor de decontaminare este asigurată prin orificiile aflate în tavă.

Pentru decontaminarea siringilor s-au confecţionat două vase din polimetacrilat, cu un fund mobil de cauciuc, în care se înfig acele de siringă. Trecerea soluţiilor de spălare prin acele de siringă este asigurată prin presiunea hidrostatică a lichidelor.

Compartimentele *3* şi *4* sînt de construcţie similară şi asigură decontaminarea penselor, a foarfecelor, a ţintelor metalice şi, în general, a acelor obiecte care nu pot fi aşezate în compartimentele *1* şi *2*. Ele sînt alimentate separat prin două tuburi de polimetacrilat, care ajung pînă la fundul celor două compartimente. Pe peretele intern al celor două compartimente există o serie de orificii care asigură scurgerea soluţiilor de decontaminare. Scoaterea obiectelor decontaminate se realizează cu ajutorul vaselor cu mîner, prin uşa glisantă, situată lateral (fig. 4).

Aceste vane cu mîner sînt astfel confecţionate încît ele intră fix în spaţiul compartimentelor *3* şi *4*. Vasele cu mîner, avînd fundurile cu orificii, pot fi introduse în cele două compartimente, chiar dacă acestea sînt pline cu lichid, şi pot fi scoase după decontaminare, purtînd în ele piesele decontaminate. În modul acesta obiectele decontaminate pot fi scoase cu uşurinţă din aparat, fără a fi necesar să se caute cu pense în lichidele de decontaminare. Pentru comoditate, după scoatere, vasele cu mîner se aşază pe poliţa fixată pe peretele lateral al compartimentelor.

Cele patru compartimente ale aparatului de decontaminare sînt alimentate de un singur robinet de laborator, prin intercalarea unui distribuitor de sticlă. Acesta se fixează cu ajutorul tubului de cauciuc adecvat la robinetul de laborator. Cele trei olive ale distribuitorului, la rîndul lor, sînt legate prin intermediul unor tuburi de polimetacrilat, la olivele aparatului de decontaminare.

Din rezervoarele de sticlă pentru soluţiile de decontaminare, care sînt aşezate pe o poliţă din polimetacrilat, fixată deasupra aparatului de decontaminare, se scurg soluţiile de decontaminare, tot prin distribuitorul de sticlă, numai în compartimentele *1*, *2* şi *3*, compartimentul *4* fiind rezervat decontaminării pieselor metalice.

Umplerea rezervoarelor de sticlă cu apă pentru prepararea soluţiilor de decontaminare se efectuează în modul următor:

Se închid cu cleme Hoffman tuburile de cauciuc ce duc apa spre cele patru compartimente ale aparatului de decontaminare, se deschid în acelaşi timp robinetele de sticlă ale rezervoarelor şi se dă drumul robinetului, apa urcînd atunci prin presiunea conductei în rezervoare. Se uşurează astfel pregătirea soluţiilor de decontaminare.

Verificarea experimentală a decontaminării

Suprafeţe egale din toate materialele utilizate în laborator (sticlă, plexiglas, cauciuc plumbat, PCV, diferite metale), după degresare, au fost supuse contaminării cu ^{32}P. Contaminarea s-a făcut în modul următor: o hîrtie sugativă îmbibată cu soluţia de $Na_2H^{32}PO_4$ s-a ţinut în contact cu suprafeţele diverselor probe un interval limitat de timp, acelaşi pentru toate probele. După o spălare rapidă, care a avut drept scop îndepărtarea surplusului de ^{32}P care nu s-a fixat pe suprafaţă, probele au fost uscate. Cu un contor G-M, în condiţii geometrice identice, s-a determinat contaminarea iniţială a fiecărei suprafeţe (viteza de numărare în imp./min). Apoi s-au introdus toate probele în decontaminator, timp de 5 min, şi după uscare s-a determinat din nou viteza de numărare pentru fiecare suprafaţă. S-au făcut astfel de determinări după 30 minute, o oră, 2, 6, 12 şi 24 ore spălare cu apă.

Rezultatele măsurătorilor s-au reprezentat grafic.

Fig. 4.

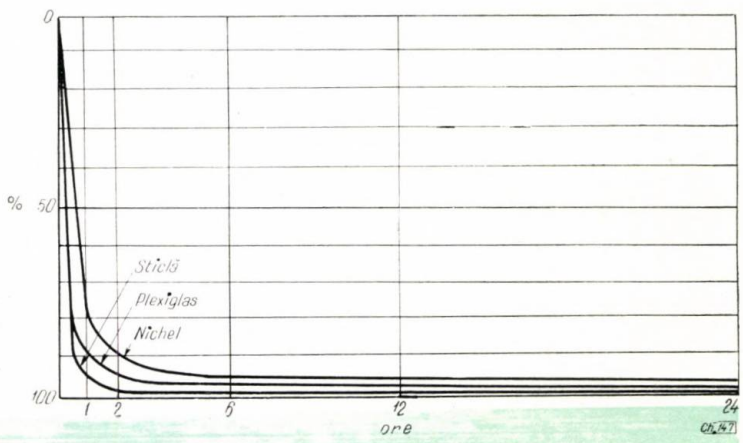


Fig 5.

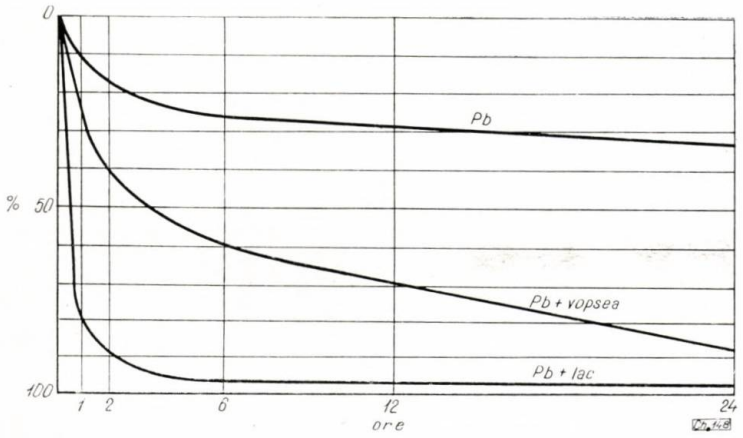


Fig. 6.

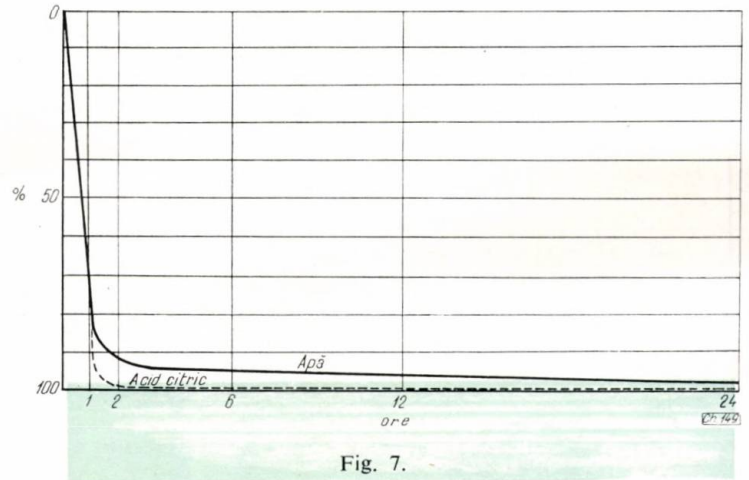


Fig. 7.

Figura 5 reprezintă curbele de decontaminare cu apă pentru suprafeţele de sticlă, plexiglas şi metal nichelat, acestea fiind materialele cele mai utilizate în laborator. Reprezentarea s-a făcut în procente, considerîndu-se ca decontaminare 100% viteza de numărare egală cu zero.

Se constată că după 24 de ore de spălare cu apă în decontaminator, decontaminarea oricărei suprafeţe este egală sau mai mare de 97%.

Singura suprafaţă care nu poate fi decontaminată astfel este cea de plumb, care, fiind poroasă, se contaminează puternic şi se decontaminează foarte puţin. De aceea este necesar să se acopere cărămizile şi ecranele de plumb folosite în laborator cu un strat protector.

Figura 6 reprezintă decontaminarea unei suprafeţe de plumb, în comparaţie cu aceeaşi suprafaţă acoperită cu vopsea de ulei şi cu lac de polimetacrilat de metil.

Decontaminarea unei suprafeţe poate fi accelerată prin spălare cu reactivi specifici. În figura 7 este reprezentată curba de decontaminare a unei suprafeţe de PCV, spălată numai cu apă, în comparaţie cu aceea a unei suprafeţe spălate o oră cu apă şi apoi cu acid citric 10%.

Decontaminarea cu acid citric atinge după două ore valori mai ridicate decît cea cu apă după 24 de ore.

Concluzii

Aparatul descris asigură decontaminarea în bune condiţii a vaselor şi a instrumentelor de laborator, oferind o protecţie totală a personalului în cazul radiaţiilor β. Atunci cînd se lucrează cu substanţe emiţătoare de radiaţii γ, este bine să se aşeze în faţa decontaminatorului un ecran de plumb.

Lucrarea a fost efectuată în Secţia de medicină nucleară-Cluj (Şef de secţie dr. T. Holan).

Bibliografie

1. Graul, E. H., Dreiheller, H. Über Bau und Einrichtung von Radioisotopenabteilungen, Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete, Band II, Heidelberg 1957.

Unele determinări privind limitele de explozie a bromurii de metil

O explozie ce a avut loc acum doi ani în străinătate la un rezervor de bromură de etil lichidă, ţinut sub presiune cu ajutorul aerului comprimat, a determinat efectuarea unor experimentări pentru stabilirea limitelor de explozie a amestecului de bromură de metil—aer.

Datele din literatura de specialitate indică ca limite de explozie pentru amestecul bromură de metil—aer la o atmosferă o concentraţie de 13,5—14,5% CH_3Br. Determinările ce s-au făcut în urma exploziei au avut drept scop stabilirea limitelor de explozie a bromurii de metil în aer la presiuni mai mari de o atmosferă. În urma unui mare număr de determinări experimentale, s-a ajuns la următoarele concluzii:

— limitele de explozie la presiunea atmosferică a amestecului bromură de metil—aer sînt de 10—15,4% şi nu de 13,5—14,5% cît era indicat în literatura de specialitate;

— o dată cu creşterea presiunii, limitele de explozie a amestecului menţionat cresc; astfel la presiunea de 8 at, s-a obţinut o explozie violentă într-un amestec de bromură de metil—aer conţinînd 23% CH_3Br, iar la presiunea de 6,7 at s-au obţinut explozii cu un amestec conţinînd 29,5% CH_3Br. Toate aceste valori sînt valabile pentru temperatura obişnuită;

— determinările făcute asupra altor hidrocarburi halogenate considerate ca neexplozive au dus la concluzia că acestea sînt capabile să genereze o puternică reacţie exotermă cu oxigenul, în anumite condiţii de presiune şi temperatură. Astfel, clorura de metilen, la temperatura de 24°C şi la presiunea de 2,25 at, în amestec stoechiometric cu oxigenul din aer, duce la o violentă explozie, cu formare de acid clorhidric şi bioxid de carbon. Metilcloroformul, la temperatura de 36°C şi la presiunea de 2 at, explodează, dar mai puţin energic.

Determinarea surselor de aprindere a amestecului de bromură de metil—aer care au generat explozia menţionată nu a fost pe deplin posibilă, dar din numărul mare de experimentări făcute pentru stabilirea limitelor de explozie a rezultat că nivelul energetic al sursei de aprindere a hidrocarburilor halogenate este de 100—1 000 de ori mai mare.

Extragerea seleniului și a telurului din subprodusele metalurgiei neferoase

J. Goldstein

1. Extragerea seleniului

Deși descoperit în 1817 (de către Berzelius), folosirea pe scară largă a seleniului a început în secolul al XX-lea datorită dezvoltării industriei electrotehnice.

La noi în țară, problema extragerii seleniului din minereuri cît și din subprodusele metalurgiei neferoase a fost inițiată în 1956 [2].

Materia primă. Seleniul este un însoțitor al piritelor și al concentratelor cuproase în următoarele proporții:

pirite sterile 0,001—0,002% Se;
pirite aurifere 0,01—0,028% Se;
concentrate cuproase 0,015—0,020% Se.

Pe linia prelucrării acestor materii prime, seleniul se acumulează în următoarele produse intermediare și deșeuri:

A. Nămol anodic de la rafinarea electrolitică a cuprului.
B. Nămol deșeu de la fabricarea acidului sulfuric.
C. Prafuri volatile.

Din cauza conținutului scăzut în seleniu al acestor deșeuri, rămîne pentru prelucrare numai nămolul anodic din grupa *A*, cu un conținut de seleniu de 1,5—2,5%.

S-au studiat totuși în vederea îmbogățirii în seleniu și materiile din grupa *B* (0,1—0,5% Se), rămînînd nefolosibile cele din grupa *C* (0,01—0,1 % Se).

Procedee industriale de obținere a seleniului tehnic. În literatura de specialitate [1, 2, 3, 4] sînt descrise următoarele procedee de obținere a seleniului din nămolurile anodice provenite de la rafinarea electrolitică a cuprului:

a) Prin calcinarea oxidantă a nămolurilor anodice la 300—375°C, cînd seleniurile se oxidează la seleniți, care devin astfel solubili în hidroxid de sodiu, din care cu bioxid de sulf se precipită seleniul elementar.

b) Prin prăjirea unui amestec de nămol anodic și sodă la 450—550°C, formîndu-se astfel seleniți de sodiu solubili în apă, precipitabili ca la metoda *a)*.

c) Prin prăjirea sulfatizantă a nămolurilor anodice la 400—500°C, cînd bioxidul de seleniu format se condensează în apă, formînd acid selenios, care se reduce la seleniu cu bioxidul de sulf rezultat din reacție.

Alegerea celei mai bune metode depinde de foarte mulți factori, în special de compoziția nămolurilor anodice, cît și de posibilitățile tehnice ale uzinelor respective.

Din studiul de laborator executat, s-a ajuns la concluzia că procedeul cel mai adecvat în cazul nostru este prăjirea oxidantă a nămolurilor anodice la temperaturi joase și dizolvarea lor în soluții alcaline.

Principiul metodei aplicate. Seleniul în nămolurile anodice se află în general sub formă de seleniură de argint [1], care, prin prăjire oxidantă și datorită acțiunii catalitice a particulelor fine de metal, se oxidează trecînd în selenit de argint conform reacției:

$$2Ag_2Se + 3O_2 \xrightarrow[\text{catalizator}]{300°C} 2Ag_2SeO_3 .$$

Selenitul de argint prin tratare cu hidroxid de sodiu formează selenitul de sodiu:

$$Ag_2SeO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SeO_3 + H_2O + Ag_2O.$$

Soluțiile alcaline obținute se neutralizează la pH=5,4—7 cu acid sulfuric, cînd precipită celelalte componente ale nămolului, ca bioxidul de telur, alături de sulfatul de plumb și de bioxidul de siliciu. Soluția filtrată se acidulează cu o soluție 15% HCl și apoi se introduce un curent de bioxid de sulf; seleniul precipită sub forma modificației roșii:

$$Na_2SeO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2SeO_3 + 2NaCl;$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2H_2SO_4 .$$

Descrierea fazelor procesului tehnologic. Nămolul anodic se extrage periodic din celulele de electroliză și se trece la spălare. Această operație are drept scop separarea nămolului fin de particulele grobe de cupru antrenate. Spălarea nămolului anodic se execută cu un jet de apă și abur într-un vas conic, prevăzut cu știuturi laterale de golire. Nămolul fin este antrenat de apă și curge pe un filtru-nuce, iar particulele grobe rămîn în partea conică a vasului, de unde sînt trimise la operațiile de prerafinare a cuprului.

După filtrare, nămolul este uscat într-un uscător cu tăvi la 100—150°C. Compoziția nămolurilor astfel obținute este redată în tabela 1.

Tabela 1

%	Se	Te	Cu	SiO_2	Pb	Fe	Zn	As	Sb	Au	Ag
Nămol brut	1,5	0,05	21,5	10,5	10,9	0,8	0,5	1,0	3,2	0,35	18,5
Nămol spălat	2,0	0,09	13,1	15,2	14,0	0,5	0,6	1,3	4,0	0,42	23,2

Tabela 2

%	Se	Te	Cu	SiO_2	Pb	Au	Ag
Nămol prăjit	2,2	0,1	15,1	17,2	16,5	0,47	24,1
Nămol rezidual	0,4	0,02	16,3	13,8	18,7	0,56	28,1

Tabela 3

Se, %	Cu, %	SiO_2, %	As, %	Pb, %	Fe, %	S, %
98–99,5	0,2–0,01	1–0,1	0,2–0,02	1–0,2	0,2	0,1

Nămolul uscat este trecut la prăjirea oxidantă. Această operaţie, în fază de cercetări, s-a executat într-un cuptor cu mufă, nămolul fiind agitat cu un sistem de braţe. În instalaţia industrială construită în 1961, operaţia se execută într-un cuptor tip mufă cu şnec. Acest cuptor este de construcţie mai simplă şi mai adecvat pentru operaţii de oxidare (suprafaţă mare de contact, agitare bună, măcinare). Temperatura de regim este de 270–320°C .

După prăjire, nămolul se tratează cu o soluţie de 20% NaOH, sub agitare puternică şi la cald (80–100°C), într-un raport solid–lichid de 1 : 1, într-un vas cilindric din oţel, prevăzut cu serpentină de încălzire. După reacţie, suspensia se filtrează pe un filtru-nuce sub vid, din care nămolul deselenizat (cu maximum 0,4% Se) este uscat şi trecut la cupelare în vederea extragerii aliajului aur—argint.

Compoziţia nămolului prăjit şi rezidual este arătată în tabela 2.

Soluţia obţinută după filtrare se neutralizează la pH = 5,4–7, când precipită din soluţie TeO_2, $PbSO_4$ şi SiO_2.

Operaţia se execută sub amestecare într-un vas căptuşit cu PCV. După sedimentarea precipitatului format, soluţia cu 10–20 g/l Se se sifonează într-un vas conic cauciucat, se acidulează cu soluţii 15% HCl şi se precipită seleniul elementar roşu cu bioxid de sulf. Soluţia liberă de seleniu sub 0,1 g/l se evacuează, iar seleniul se încălzeşte la 90°C; se obţine modificaţia neagră, după care se filtrează, se spală şi se usucă la 90°C.

Produsul astfel obţinut prezintă la analiză puritatea redată în tabela 3.

Randamentul global al procesului este de 75%.

II. Extragerea telurului

Telurul a fost descoperit în ţara noastră în 1872 de către I. Muller.

Telurul există la noi în diferite minereuri complexe asociat cu cupru, plumb, aur şi argint sub formă de telururi. Destul de rar apare şi ca filoane, a căror lungime nu depăşeşte însă 2–5 cm. Datorită acestor slabe concentrări, extracţia telurului ca atare nu este rentabilă.

În ultimul deceniu, datorită proprietăţilor sale, s-au studiat repartiţia şi posibilităţile de extracţie. Astfel R. Ripan şi colaboratorii [11] au studiat repartiţia telurului în diferite produse şi subproduse ale metalurgiei neferoase, stabilind şi o metodă de extracţie încercată într-o instalaţie experimentală în 1959–1960.

În 1961, o dată cu începerea activităţii noii instalaţii de obţinere a seleniului tehnic, în cadrul uzinei s-a pus problema extragerii telurului concomitent cu aceea a seleniului şi pe seama acestuia, avînd în vedere proprietăţile lor asemănătoare.

Principiul metodei. Telurul, ca şi seleniul, se află în nămolurile anodice ca telururi de aur, argint, cupru. Prin oxidare el trece în teluriţi, care sînt solubili în hidroxid de sodiu, cu formare de telurit de sodiu.

Din soluţiile de selenit–telurit de sodiu, telurul se separă la neutralizare (pH = 5,4–7), când precipită TeO_2 alături de $PbSO_4$ şi SiO_2. Telurul tehnic se obţine prin dizolvarea bioxidului de telur în acid clorhidric şi precipitarea sa cu bioxid de sulf.

Fazele procesului tehnologic. Precipitatul teluros obţinut la neutralizarea soluţiilor de selenit – telurit de sodiu se filtrează printr-un filtru-nuce sub vid, spălîndu-l cu apă pentru îndepărtarea acidului selenios adsorbit, când se obţine un nămol teluros cu compoziţia din tabela 4.

După spălare, nămolul se tratează sub agitare, la cald (50–70°C), într-un vas cilindric cauciucat, cu HCl 15–20%,

Tabela 4

Te, %	Se, %	SO_4, %	Pb, %	Fe, %	Cu, %	As, %	H_2O, %
1,0–5,0	0,1–0,3	10–20	15–25	0,5–0,8	0,5–2,0	0,5–1,0	40–50

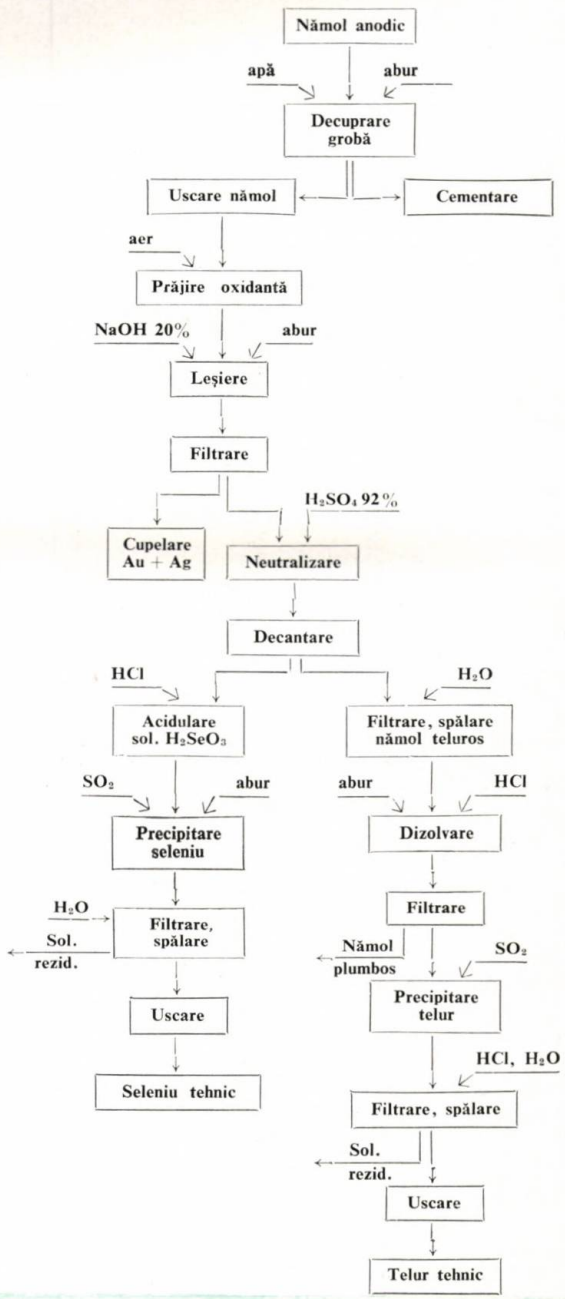


Fig. 1. Schema tehnologică pentru fabricarea seleniului şi telurului tehnic.

Tabela 5

Te, %	SiO_2, %	Pb, %	Al, %	Se, %	As, %
93–97	0,5–2,0	0,3–1	0,2–0,5	1,0–3,0	0,1–0,3

într-un raport solid: lichid de 1:5; prin reacție TeO_2 trece în $TeCl_4$.

Suspensia se răcește și se filtrează sub vid, nămolul obținut este recirculat, iar soluția se tratează cu soluție 8–10% HCl și se precipită cu SO_2 în vederea separării telurului. Operația se execută prin barbotare la 50–70°C în vase conice. Suspensia obținută se lasă să decanteze 8–10 ore. Soluția se elimină, iar precipitatul – telurul tehnic – se spală cu HCl 1/1, cu apă, se filtrează și se usucă la 70–90°C.

Randamentul global de extracție este de 75–77%.

Puritatea produsului finit este notată în tabela 5.

Succesiunea operațiilor în procesul extragerii seleniului și telurului din subprodusele metalurgiei neferoase este arătată în schema tehnologică din figura 1.

III. Obținerea seleniului de înaltă puritate

Seleniul este folosit în construcția redresoarelor, a celulelor fotoelectrice, a straturilor sensibile electrofotografice și în tehnica semiconductoarelor. În perspectivă, se studiază folosirea seleniului pur pentru sintetizarea de seleniuri folosite ca luminofoare, rezistențe fotoelectrice, contoare cu cristale etc. Pentru a corespunde, este absolut necesară purificarea seleniului tehnic, deoarece impuritățile, și în special cele metalice, chiar în concentrații mici (0,01%), reduc brusc coeficientul de redresare.

Literatura de specialitate [1, 9, 13] indică o serie întreagă de metode de purificare, metode care au la bază volatilitatea ridicată a seleniului și a compușilor săi oxigenați, reducerea ușoară a compușilor la seleniu metalic, formarea de compuși de adiție ce se descompun ușor cu separare de seleniu, oxidarea ușoară a seleniului cu acid azotic, reținerea impurităților cu rășini schimbătoare de ioni, cît și combinarea diferitelor metode.

Din studiul de laborator executat s-a ajuns la concluzia că în cazul materiei prime indigene procedeele cele mai adecvate sînt: oxidarea seleniului tehnic, purificarea acidului selenios obținut cu rășină cationică și trecerea la seleniu de înaltă puritate, prin tratare cu bioxid de sulf purificat.

Materia primă o formează seleniul tehnic indigen, cu puritatea arătată în tabela 3.

Principiul metodei aplicate. Purificarea se execută în două etape:

1. Obținerea seleniului purificat (99,77% Se).
2. Purificarea înaltă a seleniului obținut cu schimb de ioni.

Seleniul tehnic se oxidează prin dezagregare în acid azotic concentrat, soluția evaporîndu-se la sec pentru îndepărtarea excesului de acid azotic:

$$Se + HNO_3 \rightarrow H_2SeO_3 + NO + NO_2$$

$$H_2SeO_3 \rightarrow SeO_2 + H_2O.$$

Acidul selenios format prin dizolvarea bioxidului de seleniu în apă este filtrat pentru îndepărtarea bioxidului de seleniu și a seleniților metalelor grele și redus la seleniu elementar cu bioxid de sulf:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4.$$

Seleniul astfel purificat este reoxidat cu acidul azotic, iar acidul selenios este trecut în coloane umplute cu rășină caticnică, Amberlit I. R. 120, după care este redus la seleniu elementar de înaltă puritate cu bioxid de sulf purificat prin detentă.

Descrierea fazelor procesului tehnologic. Seleniul tehnic se oxidează cu acid azotic în vase emailate antiacid, montate în cuptoare încălzite cu gaze de ardere.

După oxidare, soluția obținută se evaporă, în vederea eliminării excesului de acid azotic și se redizolvă în apă cu formarea unei soluții saturate de acid selenios.

Principalele impurități aflate în seleniul tehnic sînt insolubile în acidul selenios format, separîndu-se prin decantare și filtrare, formînd un precipitat-deșeu cu următoarea compoziție:

Se,%	SiO_2,%	Pb,%	Cu,%	Fe,%	Sb,%	Zn,%	S,%
3,3	59,1	30,6	0,4	2,6	1,1	0,5	0,3

Soluția separată la filtrare se diluează cu apă pînă la 100 g/l seleniu și se precipită cu bioxid de sulf în vase căptușite cu durovin.

Seleniul elementar roșu obținut se spală cu apă pînă la eliminarea completă a ionului SO_4^{2-} și se usucă la 90–100°C.

Seleniul obținut este un produs intermediar și are următoarea puritate:

Se,%	Cu,%	S,%	Cl,%	Te,%	SiO_2,%	Pb,%	Al,%	Fe,%
99,7	0,01	0,01	urme	urme	0,1	0,1	0,05	0,01

Seleniul purificat este supus din nou unei oxidări cu acid azotic, iar acidul selenios format se purifică de restul de metale prin schimb ionic în coloane de polietilenă umplute cu Amberlit I. R. 120.

Acidul selenios lipsit practic de metale trece din coloane în vase căptușite cu durovin în aceleași condiții (diluarea făcîndu-se cu apă deionizată) și este redus la seleniu elementar cu bioxid de sulf purificat prin detentă.

Puritatea seleniului obținut după spălare și uscare este următoarea:

Se,%	Fe,%	Cu,%	S,%	SiO_2,%	Pb,%	Sb,%
99,9950	0,0010	0,0007	0,0008	0,0015	0,0005	0,0004

Coloanele umplute cu rășină cationică se regenerează periodic cu acid clorhidric p.a. 10%. Randamentul global de purificare este de 90%.

IV. Obținerea telurului de înaltă puritate

Pe plan mondial, purificarea telurului se face în funcție de gradul de puritate cerut, prin procedee chimice, fizice cu sau fără topire zonală [13]. Astfel, dintre metodele chimice cunoscute se folosesc în primul rînd: reducerea fracționară a telurului din soluție acidă cu bioxid de sulf, precipitarea bioxidului de telur, recristalizarea azotatului bazic de telur, a acidului teluric etc.

Dintre metodele fizice menționăm: sublimarea și distilarea telurului în vid sau în curent de hidrogen și gaz inert. Pentru o puritate mai avansată, în special pentru scopuri de cercetare, se combină una dintre metodele menționate cu topirea zonală.

Principiul metodei. Metoda de purificare se bazează pe proprietățile combinațiilor telurului de a hidroliza la $pH = 5,4-6$, de a precipita telurul elementar cu SO_2, cît și pe proprietatea rășinilor cationice de a lega ionii metalelor existente ca impuritate în telurul purificat chimic.

Materia primă. Drept materie primă se folosește telurul tehnic cu puritatea arătată în tabela 5.

Modul de lucru. Telurul tehnic se dezagregă cu acid azotic p.a. concentrat în raport $HNO_3/Te = 2$. La sfîrșitul operației, suspensia se încălzește încet pînă la completa dizolvare a telurului.

Suspensia albă formată (TeO_2 este greu solubil în HNO_3 diluat) se filtrează; în soluție trec sub formă de azotați solubili: Cu, Mg, Fe, Al, Sb, Pb, Bi, Se, iar în precipitat 90% din telur, sub formă de TeO_2.

Precipitatul se spală cu apă deionizată în raportul $H_2O/TeO_2 = 20$.

Bioxidul de telur obținut se usucă și se calcinează 3–5 ore la 350–400°C, în vase de cuarț. Analiza spectrală a unei probe arată următoarele impurități:

Zn, %	Se, %	Pb, %	Fe, %	SiO_2, %	Al, %	Cu, %	Ag, %
10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	2.10^{-2}	10^{-4}	5.10^{-3}	5.10^{-3}

În vederea eliminării în special a impurităților: Se, Pb, Cu, Fe, s-a dizolvat bioxidul de telur în hidroxid de sodiu p.a la $pH = 10$, cînd metalele grele precipită, iar telurul trece în soluție sub formă de telurit de sodiu. Suspensia se filtrează,

iar soluția se încălzește la 60°C și se hidrolizează la pH = 5,4 – 6 cu acid clorhidric de înaltă puritate, cînd se separă în fază solidă TeO_2.

Suspensia obținută se filtrează și se spală cu apă deionizată în raport $H_2O/Te = 10$.

Prin analiza spectrală a TeO_2 s-au decelat următoarele impurități:

Zn, %	Si, %	Ag, %	Cu, %	Pb, %	Fe, %
2.10^{-3}	$8-9.10^{-3}$	10^{-3}	3.10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}

Pentru o purificare mai avansată s-a studiat și s-a realizat o purificare cu schimb de ioni folosind, ca și pentru seleniu, rășina cationică Amberlit I.R.120. Modul de lucru a fost următorul:

Bioxidul de telur se dizolvă în acid clorhidric de înaltă puritate, se aduce la pH = 2 prin diluare, adăugînd peste soluția formată rășină cationică în proporție de 50 g pentru 1 kg Te. Se agită timp de trei ore și se filtrează.

Soluția filtrată se corectează la 10% HCl, din care se precipită telurul cu bioxid de sulf 100%, purificat din butelii prin detentă. Precipitarea se execută în soluții cu o concentrație de 25 – 50 g/l Te, la o temperatură de 70 – 90°C, în vase de sticlă, timp de cîteva ore. Precipitatul de telur amorf format se filtrează, se spală cu HCl 1/1 de înaltă puritate, cu apă deionizată și se usucă la 70 – 100°C timp de 15 – 20 ore.

Produsul finit astfel obținut este amorf, de culoare cenușie, prezentînd la analiza spectrală următoarele impurități:

Si, %	Ag, %	Cu, %	Fe, %	Pb, %	Zn, %
2.10^{-3}	6.10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}

Regenerarea rășinii cationice se face prin spălare cu o soluție de HCl 10%, și final cu apă deionizată.

Eficacitatea purificării cationice se constată prin analiza soluției de regenerare, care, raportată la 100 g rășină, prezintă următoarele concentrații:

SiO_2, %	Cu, %	Fe, %	Pb, %	Zn, %
0,20	0,05	0,01	0,01	0,02

Randamentul global al procesului de purificare este de 91,5% cu folosirea fluxului tehnologic descris.

Concluzii

S-a stabilit un proces tehnologic pentru obținerea concomitentă a seleniului și a telurului de calitate tehnică, din nămolurile anodice de la rafinarea electrolitică a cuprului. S-a stabilit, de asemenea, posibilitatea purificării telurului și seleniului tehnic indigen folosind schimbători de ioni. S-a obținut în modul acesta seleniu și telur de înaltă puritate.

Laboratorul de cercetări, Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare

Bibliografie

1. Löschau, S. Fabricarea și rafinarea seleniului din nămolul anodic de la rafinarea cuprului. În: Metall u. Erz. nr. 1, ian. 1959.
2. Blankenberg, A. Seleniul, un nou produs al industriei chimice indigene. În: Rev. Chim. 9, nr. 2, febr. 1958.
3. *** Proiect tehnic (secția de nămol). Unipromedi Sverdlovsk, U.R.S.S. 1958.
4. Iuhtanov, D. M. Obținerea seleniului din nămolurile anodice prin metoda sulfatizării și distilării seleniului. Moscova, 1955.
5. Heberlein, M. Über die Entfernung von Selen und Telur aus Kupferelektrolysen-Schlämmen. Metall u. Erz, nr. 18, 1933.
6. *** Obținerea seleniului din nămolurile anodice. Raport Serv. Cercetări 1956. Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare.
7. *** Valorificarea seleniului din nămolurile anodice. Raport Serv. Cercetări 1957. Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare.
8. Goldstein J. Extragerea telurului din nămolurile anodice. Raport Serv. Cercetări 1961. Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare.
9. *** Prepararea seleniului pentru redresori. M.I.G., I.C.E.T., 1956.
10. *** Modificarea procesului tehnologic « Prepararea seleniului pentru redresori ». M.I.G., I.C.E.T., 1957.
11. Ripan, R. Găsirea produselor bogate în telur din industria neferoasă și recuperarea telurului. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., nr. 1–2, 1956.
12. Popov, N. Extragerea seleniului prin flotare din șlamurile sărace de la fabricarea acidului sulfuric. În: Industria chimică, nr. 7, 1960.
13. Novoselova, A. V. și colab. Obținerea seleniului și a telurului în stare foarte pură. În: Anal. romîno-sovietice, nr. 3, p. 98–107. Ed. Acad. R.P.R., 1961.

Metode de fluorurare a compușilor organici

Compușii fluorurați formează un domeniu nou și foarte important al chimiei organice. Materiale plastice și elastomeri, medicamente, coloranți și detergenți, cu proprietăți deosebit de valoroase, au fost obținute pe baza compușilor organici fluorurați.

Din punct de vedere chimic, metodele de fluorurare a compușilor organici cele mai importante sînt:

– substituirea, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu fluor;

– adiționarea fluorului sau a acidului fluorhidric la o legătură nesaturată;

– înlocuirea cu fluor a unei grupe funcționale și schimbarea unui atom de alt halogen cu un atom de fluor.

Legătura covalentă a carbonului cu fluorul este foarte stabilă. Aceasta se explică prin faptul că raza van der Waals a atomului de fluor (1,35 Å) este relativ mică și nu depășește cu mult pe aceea a atomului de hidrogen (1,2 Å). Astfel, atomii de hidrogen pot fi înlocuiți cu atomii de fluor, fără a crea o tensiune sterică în catena sau în ciclul de carbon, iar din cauza dimensiunii ceva mai mari a atomului de fluor, atomul de carbon este mai complet învelit și protejat de atacul agenților chimici.

Din punct de vedere tehnologic, metodele de fluorurare pot fi împărțite cu aproximație în două grupe, și anume: cele la care fluorul se introduce într-o grupă funcțională a moleculei organice, fără a substitui în general hidrogenul atașat la atomul de carbon, și metodele de fluorurare totală a compușilor organici, la care toți substituenții prezenți în catena de carbon sînt înlocuiți de fluor, eliminînd concomitent prin adiționare și legăturile nesaturate. Între aceste două extremități există numeroase posibilități de a obține o gamă întreagă de compuși parțial fluorurați, prin alegerea justă a condițiilor de reacție.

Cel mai vechi, dar nu și cel mai adecvat, agent de fluorurare este fluorul elementar. Din cauza reactivității foarte mari, aceste fluorurări nu sînt destul de selective, iar din cauza căldurii de reacție foarte mari (105 ~ 135 kcal/mol) au loc reacții secundare, care pot duce la scindarea catenei de carbon și uneori la formarea compușilor macromoleculari prin recombinarea radicalilor liberi, formați la scindare.

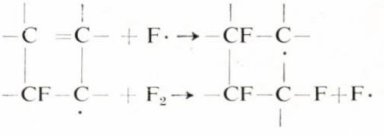
Din cauza acestor dificultăți, abia recent au fost elaborate metode de fluorurare directe satisfăcătoare.

La metoda de fluorurare denumită catalitică, fluorul gazos, diluat cu azot, și vaporii unui compus organic reacționează într-un tub, prevăzut cu o umplutură metalică, de exemplu sub formă de sită, șpan etc., la temperatura de 200 – 250°C. Drept metal se poate întrebuința, de exemplu, șpan de cupru aurit.

Fluorurarea directă este o reacție de lanț cu radicali liberi, care poate fi reprezentată în modul următor:

$$F_2 \rightleftarrows 2F\cdot$$
$$RH + F\cdot \rightarrow R\cdot + HF$$
$$R + F_2 \rightarrow RF + F\cdot$$

Adiționarea fluorului la o legătură nesaturată are loc în mod similar:



Prin fluorurarea directă în faza gazoasă a hidrocarburilor se formează de obicei compuşi perfluoruraţi cu randamente medii. Din *n*-heptan se obţine perfluor-*n*-heptan, iar din benzen, perfluorciclohexan, cu randamente de 62, respectiv 58%. Din alţi compuşi organici se pot obţine de asemenea compuşi perfluoruraţi, însă prin menţinerea în moleculă a heteroatomilor prezenţi; de exemplu din metanol s-a obţinut hipofluorit de perfluormetil, CF_3OF, din acetonă — hexafluoracetona, $(CF_3)_2CO$ şi fluorura de trifluoracetil, CF_3COF, din mono-, di- şi trietilamină — compuşi ca CF_3-NF_2, $CF_3-CF_2-NF_2$, $(CF_3)_2NF$ etc.

Fluorurarea cu fluor gazos poate să aibă loc şi în absenţa metalelor, dacă fluorul diluat cu azot se amestecă, în cantităţi mici, cu compusul organic, într-un sistem de jet.

Fluorurarea directă poate fi efectuată în anumite condiţii şi în fază lichidă, într-un aparat de nichel, cu fluor diluat cu bioxid de carbon, folosind ca dizolvant tetraclorură de carbon. S-au obţinut după această metodă compuşi monofluoruraţi din ciclohexan, *n*-hexadecan, precum şi din acidul *n*- şi *i*-butiric.

Prin fluorurarea în fază lichidă a alchenelor halogenate la $< -50°C$ s-au obţinut amestecuri de dimeri şi de alte produse de scindare şi de descompunere.

Fluorurile cu stare de valenţă superioară ale metalelor de tranziţie sînt agenţi de fluorurare foarte eficienţi, care sînt mai uşor de manipulat decît fluorul elementar. Reacţia are loc conform ecuaţiei:

$$RH + 2MeF_n \rightarrow RF + HF + MeF_{n-1}$$

la temperaturi de 100—400°C. Din cauza căldurii de reacţie mult mai reduse (46 kcal/mol), pericolul de scindare a catenei de carbon este mult mai redus.

Agenţii de fluorurare cel mai mult întrebuinţaţi sînt trifluorura de cobalt, trifluorura de mangan, difluorura de argint, tetrafluorura de ceriu şi tetrafluorura de plumb. Se mai întrebuinţează ocazional fluorura ferică, fluorura cuprică şi tetrafluorura de staniu etc.

Fluorura avînd o stare de valenţă inferioară, care rezultă la fluorurarea compusului organic, se regenerează prin acţiunea fluorului gazos. În mod practic, procesul tehnologic constă în două etape. Întîi, o fluorură cu o stare de valenţă inferioară se tratează cu fluor, la temperatură ridicată, pentru obţinerea fluorurii superioare. Urmează apoi fluorurarea în fază gazoasă a compusului organic, asupra patului de fluorură superioară, în vasul de reacţie. În acest fel se lucrează în funcţionare semicontinuă. Patul de fluorură poate fi agitat la nevoie.

Cei mai activi agenţi de fluorurare sînt trifluorura de cobalt şi difluorura de argint. Ambii compuşi sînt adecvaţi pentru prepararea fluorcarburilor şi a perfluorcarburilor. Prin fluorurarea benzenului cu CoF_3 se obţin ciclohexani fluoruraţi, avînd formula generală $C_6H_nF_{12-n}$, la care $n=1-4$. Acelaşi reactiv dă cu hidrocarburi alifatice sau aliciclice perfluorcarburile respective. Se obţin, de exemplu, perfluorbutan, perfluorpentan, perfluorciclopentan şi perfluor-dimetil-ciclohexan. Din naftalină şi din tetralină s-a obţinut perfluordecalina, iar din bifenil — perfluorbiciclohexil. Compuşii ciclici perfluoruraţi au o importanţă deosebită pentru obţinerea compuşilor aromatici perfluoruraţi prin defluorurarea parţială cu ajutorul metalelor fin divizate, la temperatură ridicată.

Legăturile duble ale alchenelor fluorurate pot fi saturate cu ajutorul unui amestec din bioxid de plumb şi acid fluorhidric anhidru:

$$CF_3-CCl=CCl_2 \longrightarrow CF_3-CClF-CCl_2F$$

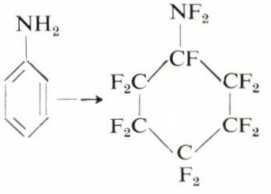
şi

$$CCl_2=CCl_2 \longrightarrow CCl_2F-CCl_2F\,.$$

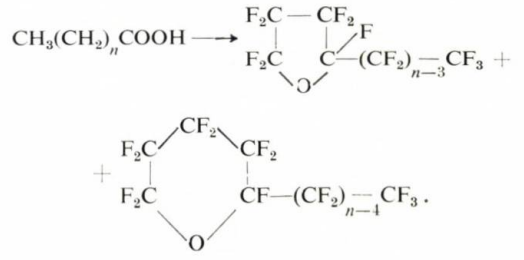
După o metodă recent elaborată, hidrogenul poate fi substituit cu fluor prin electroliza compusului organic în acid fluorhidric anhidru la 0°C, într-un vas de oţel, care serveşte concomitent drept catod, cu un anod de nichel. Se lucrează cu un curent de 5—7 V şi 10—10 000 A. Mecanismul de reacţie nu este încă elucidat. Avînd în vedere că tensiunea aplicată nu ajunge pentru punerea în libertate a fluorului elementar, se crede că se formează o fluorură activă de nichel pe suprafaţa anodului, care iniţiază reacţia cu radicali liberi. Randamentul în compuşi fluoruraţi depinde, într-o mare măsură, de conductibilitatea soluţiei. Numeroşi compuşi organici, mai ales acei care conţin grupe polare, formează soluţii conducătoare de electricitate în acid fluorhidric. Rezultatele cele mai favorabile se obţin la fluorurarea acizilor organici, a amidelor şi a eterilor. Hidrocarburile sînt foarte greu solubile în acid fluorhidric anhidru şi soluţiile lor nu sînt bune conducătoare de electricitate. Pentru mărirea acestei proprietăţi se adaugă la soluţie fluorură de litiu.

Prin fluorurare electrolitică se obţin eteri perfluoruraţi, ca, de exemplu, eter perfluorbutilic din eter butilic.

La fluorurarea aminelor se formează perfluornitride, lipsite complet de proprietăţi bazice. Din anilină se obţine, de exemplu, compusul perfluorhexil corespunzător:



Din acizii organici se obţin prin metoda electrolitică fluorurile acizilor perfluoruraţi, pe lîngă diverse produse secundare. De multe ori se obţin din acizi superiori eteri ciclici perfluoruraţi, conform reacţiei:



Din disulfura de carbon s-a obţinut pentafluorura de trifluormetil-sulf:

$$CS_2 \longrightarrow CF_3-SF_5\,.$$

Halogenii fluoruraţi au fost întrebuinţaţi recent ca agenţi de fluorurare. Cu toate că folosirea lor este limitată, prin faptul că, în majoritatea cazurilor, şi al doilea halogen intră în reacţie, ei sînt foarte utili pentru multe fluorurări speciale. O fluorurare exclusivă se poate realiza în cazul cînd se supune fluorurării un compus perhalogenat, cu fluorura de halogen corespunzătoare.

Compuşii percloruraţi, hidrocarburile şi hidrocarburile parţial clorurate, dizolvate într-un dizolvant inert, pot fi fluorurate, în condiţii controlabile, cu monofluorura de clor, diluată cu azot. Se obţin compuşi care conţin concomitent clor şi fluor.

Trifluorura de clor reacţionează mai energic.

În unele cazuri se întrebuinţează, drept catalizator, clorură sau fluorură cobaltoasă, ori fluorură de argint. Atît trifluorura de clor cît şi trifluorura de brom adiţionează uşor la legături nesaturate; astfel ele pot fi întrebuinţate la transformarea compuşilor aromatici în compuşi cicloalifatici.

Monofluorura de iod formează cu alchene fluoroioduri. Pentafluorura de iod transformă tetraiodura de carbon în iodură de trifluormetil. Aceasta poate fi folosită în sinteze organice, ca sursă a radicalului trifluormetil, deoarece se adiţionează uşor la compuşi nesaturaţi prin formarea derivaţilor perfluoralchilaţi.

Heptafluorura de iod înlocuieşte ceilalţi halogeni în compuşii halogenaţi prin fluor.

Un reactiv de fluorurare recent descoperit este tetrafluorura de sulf, SF_4, care are proprietatea unică de a înlocui oxigenul cu fluorul. Tetrafluorura de sulf se obţine, de exemplu, din diclorură de sulf şi fluorură de sodiu în mediu de acetonitril şi se prezintă sub formă de gaz toxic, cu p.f. $= -38°C$:

$$3SCl_2 + 4NaF \rightarrow SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl\,.$$

Dintre reacţiile principale ale tetrafluorurii de sulf cu compuşii oxigenaţi sînt de menţionat următoarele:

$$\diagdown C=O \rightarrow \diagdown CF_2;\ -COOH \rightarrow -CF_3;\ -CONH_2 \rightarrow -CF_3;$$
$$\diagup \qquad\quad \diagup$$

$$-CHO \rightarrow CF_2H;\quad -CF_2-CH_2-OH \rightarrow CF_2-CH_2F;$$

$$HO-CH_2-COOH \rightarrow FCH_2-CH_3;$$

$$CH_2=CH-COOH \rightarrow CH_2=CH-CF_3;$$

$$HC\equiv C-COOH \rightarrow HC\equiv C-CF_3\,.$$

Tetrafluorura de sulf poate fi folosită de asemenea la înlocuirea parțială a halogenilor cu fluor; din hexaclorbenzen se poate obține diclor-octofluor-ciclohexen și triclor-nonafluor-ciclohexan.

Grupa nitrilică se transformă cu tetrafluorura de sulf conform reacției:

$$-C\equiv N \rightarrow CF_2N=SF_2\,.$$

Tetrafluorura de sulf înlocuiește oxigenul și în compuși anorganici sau organometalici:

$$Me=O \rightarrow MeF_2;\quad R-Me=O \rightarrow R-MeF_2\,.$$

Reacțiile de înlocuire a oxigenului cu fluorul în compușii organici cu ajutorul tetrafluorurii de sulf se efectuează în autoclave, la temperaturi pînă la 300°C, eventual cu un adaos de acid fluorhidric, trifluorură de bor, trifluorură de arsen sau tetrafluorură de titan.

Un alt agent de fluorurare recent descoperit este fluorura de nitrozil, lichidă la temperatura camerei, sub formă de compus complex cu acid fluorhidric. Se obține din clorură de nitrozil cu acid fluorhidric:

$$NOCl + nHF \rightarrow NOF.nHF + HCl.$$

Compusul complex există cu 3 și cu 6 molecule de acid fluorhidric. Fluorura de nitrozil pur se poate obține cu ajutorul fluorurii de potasiu:

$$NOF.nHF + KF \rightarrow NOF + KF.nHF.$$

Fluorura de nitrozil se întrebuințează la înlocuirea celorlalți halogeni cu fluorul.

Fluorura de percloril, $FClO_3$, este un reactiv specific care înlocuiește hidrogenul cu fluorul, la grupele de metilen activ, ca de exemplu la esterii aceto-acetici sau la esterii malonici monosodați. Ea servește de asemenea la fluorurarea selectivă a unor compuși ceto-steroizi.

Înlocuirea halogenilor cu fluorul este metoda cea mai importantă pentru obținerea compușilor alifatici fluorurați și are o importanță industrială deosebită pentru obținerea hidrocarburilor halogenate mixte, folosite în fabricarea frigiderelor electrice și a articolelor aerosol, ca gaze inerte pentru obținerea presiunii necesare pulverizării lichidelor din acestea.

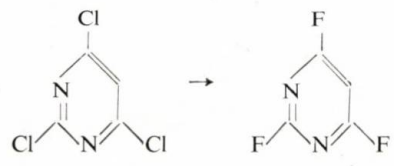
Dintre compușii întrebuințați pentru înlocuirea halogenilor, cei mai importanți sînt acidul fluorhidric, trifluorura și pentafluorura de stibiu, fluorura de sodiu și de potasiu, monofluorura de argint, fluorura mercuroasă și fluorura mercurică.

Fluorura de potasiu, monofluorura de argint și fluorura mercuroasă se întrebuințează la înlocuirea atomilor de halogen izolați: acidul fluorhidric cu trifluorura de stibiu poate fi folosit mai ales în cazul radicalilor polihalogenați. Compușii cei mai activi sînt fluorura mercurică și pentafluorura de stibiu.

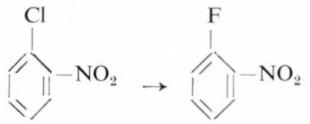
Monofluorura de argint a fost folosită prima dată în anul 1888 de M o i s s a n, pentru obținerea alcanilor fluorurați din alcani iodați:

$$C_nH_{2n+1}J + 2AgF \rightarrow C_nH_{2n+1}F + AgJ.AgF.$$

Cu ajutorul fluorurii de argint s-a putut obține recent 2,4,6-trifluor-pirimidina din compusul clorurat corespunzător:



Fluorurile de potasiu și de sodiu sînt agenți de fluorurare foarte adecvați, mai ales în prezența unor dizolvanți polari, ca, de exemplu, a amidelor, sulfonelor, nitrililor sau a altor compuși cu constante dielectrice ridicate. Reacția are loc sub agitare și încălzire la ~200°C. Se pot obține ușor fluorurile acizilor organici din clorurile respective, sau acizi α-fluorcarboxilici din α-clorcarboxilici. Din *o*-nitroclorbenzen se formează *o*-nitrofluorbenzen în mediu de dimetilformamidă:

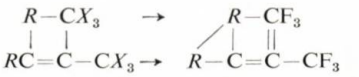


Cloroformiatul de etil, $Cl-COOC_2H_5$, se transformă ușor în fluoroformiat, $F-COOC_2H_5$.

Trifluorura de stibiu poate fi întrebuințată la înlocuirea halogenilor cu fluor conform reacțiilor:

$$R-CX_2-R \rightarrow R-CF_2-R$$

și:



la care R=H, grupa alchidică sau arilică, și X=Cl, Br sau J.

Pentaclorura de stibiu este un reactiv de fluorurare foarte eficace în prezența acidului fluorhidric, care se întrebuințează în industrie. De exemplu fluorurarea cloroformului are loc conform reacției:

$$SbCl_5 + 3HF \rightarrow SbCl_2F_3 + 3HCl$$
$$SbCl_2F_3 + CHCl_3 \rightarrow SbCl_4F + CHClF_2$$
$$SbCl_4F + 2HF \rightarrow SbCl_2F_3 + 2HCl.$$

În acest fel, reactivul se regenerează în mod continuu în cursul reacției.

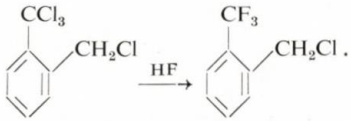
Dintre reacțiile importante din punct de vedere industrial care au loc cu acid fluorhidric în prezența trifluorurii de stibiu, menționăm următoarele:

$$CCl_4 \rightarrow CCl_3F \rightarrow CCl_2F_2 \rightarrow CClF_3$$

$$CCl_3-CCl_3 \rightarrow CCl_3-CCl_2F \rightarrow CCl_2F-CCl_2F \rightarrow CCl_2F-CClF_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CClF_2-CClF_2.$$

Reacții similare sînt:

$$CBrCl_2-CH_2Br \xrightarrow{SbF_3;\,Br} CHBrF-CH_2Br \longrightarrow CHF_2-CH_2Br$$



Pentafluorura de stibiu este un reactiv foarte eficient pentru înlocuirea halogenilor cu fluorul în special la obținerea fluorcarburilor și a clor-fluorcarburilor din seria C_7 și C_8.

Clorura mercurică este mai activă ca fluorurile de stibiu. Ea poate fi preparată chiar în mediul de reacție, prin trecerea acidului fluorhidric anhidru, gazos, printr-o suspensie de oxid de mercur în compusul organic halogenat.

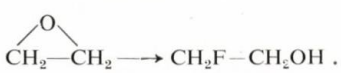
Acidul fluorhidric se adiționează la legături duble sau triple în prezența trifluorurii de bor sau a fluorurii de aluminiu, prin formarea compușilor fluorurați saturați.

Sînt posibile și reacții mixte de adiționare și înlocuire, ca de exemplu:

$$CH_3-CCl=CH-CH_3 \longrightarrow CH_3-CF_2-CH_2-CH_3\,.$$

Adiția acidului fluorhidric a fost efectuată în mediu de formamidă, în prezența fluorurii de potasiu.

Prin adiționarea acidului fluorhidric la oxidul de etilenă se formează β-fluor-etil-alcool:



Grupa diazomin din compușii aromatici și heterociclici nu poate fi înlocuită cu fluor, după reacția Sandmayer. Înlocuirea poate fi efectuată, însă, dacă amina respectivă se diazotează în acid fluorhidric anhidru cu azotit de sodiu sau cu clorură de nitrozil, descompunînd apoi, prin încălzire, compusul diazoic.

O altă metodă, foarte adecvată, care poate fi utilizată fără dificultăți constă în precipitarea unui compus diazoic din soluția apoasă, sub formă de tetrafluoborat, care după uscare și încălzire se descompune conform reacției:

$$R-\overset{+}{N}=N\cdot BF_4^- \longrightarrow RF + BF_3 + N_2\,.$$

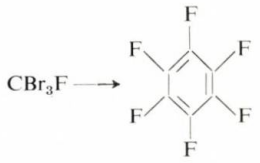
Prin folosirea acestei metode se pot introduce în nucleul benzenic patru atomi de fluor, prin nitrări, reduceri și diazotări consecutive.

Compușii halogenați micști, care conțin, pe lîngă fluor, clor și hidrogen, pot fi transformați în compuși perfluorurați prin dehidro-halogenare cu alcali alcoolic, sau cu praf de zinc, în mediu de etanol sau acetamidă.

În astfel de condiții, fluorul rămîne neatacat, dar clorul și hidrogenul sînt complet eliminați din moleculă.

Rezultate similare pot fi obținute și prin piroliza compușilor parțial fluorurați. Unii dintre compuși, care se obțin prin aceste două metode, sînt produse intermediare importante în industria materialelor plastice și a elastomerilor.

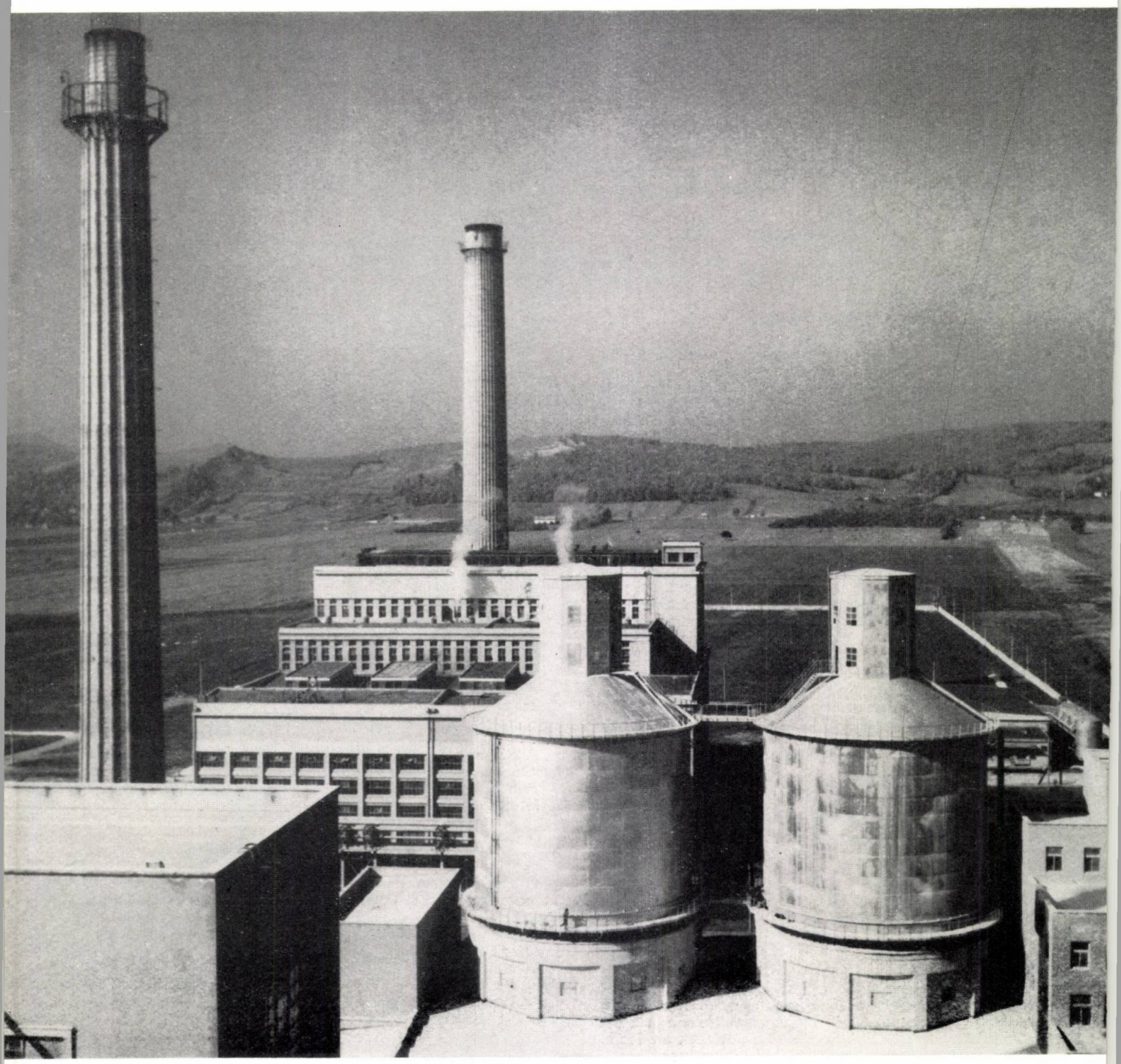
Prin piroliza tribrom-fluormetanului se obține hexafluorbenzen:



iar prin piroliza clor-difluormetanului se obține tetrafluoretilena:

$$CHClF \longrightarrow CF_2=CF_2 + HCl\,.$$

Uzinele de produse sodice Govora.



Conferința de la Praga privind combinațiile organice marcate

Între 8 și 15 octombrie 1962 s-a ținut la Praga o conferință științifică privind cercetarea și producția combinațiilor organice marcate. La această conferință au participat delegați din șapte țări: R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, R. D. Germană, R. P. Polonă, R. P. Romînă, R. P. Ungară și U.R.S.S.

Scopul conferinței a fost cunoașterea situației actuale și de perspectivă a producției de combinații organice marcate și a lucrărilor de cercetare aferente producției.

La conferință s-au prezentat atît rapoarte de bază înfățișînd situația producției și a cercetărilor în domeniul combinațiilor organice marcate, cît și comunicări de lucrări de cercetare cu caracter de originalitate.

Delegația R.P.R., formată din Chiotan C., Constantinescu O. și Gherghiescu A., a prezentat două rapoarte de bază și patru comunicări. Comunicările au fost următoarele:

« Prepararea combinațiilor organice marcate în nucleu cu ^{14}C prin intermediul sărurilor de piriliu», Balaban A. T., Frangopol M. și Frangopol P.

« Obținerea unor combinații marcate cu ^{131}J pentru cercetări biologice și medicale», Constantinescu O., Gherghiescu A. și Constantinescu M.

« Prepararea unor combinații organice marcate cu ^{131}J», Chiotan C., Sîrbu I., Zamfir I. și Rențea C.

« Studiul fixării ^{32}P de către diferite elemente mecanice din sol», Băjescu N.

S-au prezentat peste 40 de comunicări privind obținerea unui bogat sortiment de combinații marcate cu ^{14}C (cele mai numeroase), ^{131}J, ^{35}S, ^{32}P (folosind metode chimice de sinteză, biosinteză, schimb izotopic, recul nuclear etc.), precum și aplicarea moleculelor marcate în medicină, biologie și agricultură. O serie dintre aceste comunicări s-a ocupat de probleme de purificare, analiză și dozimetrie a combinațiilor marcate, precum și de problema schimbării compoziției acestora în timpul păstrării.

Numărul mare de comunicări prezentate cît și varietatea metodelor și aspectelor abordate au arătat interesul deosebit pe care-l prezintă producerea și folosirea moleculelor marcate.

Textul integral al comunicărilor se găsește la Institutul de fizică atomică — București.

Al II-lea Congres internațional de tehnică de laborator, de tehnica măsurătorilor și de automatizare în chimie

Între 15 și 20 octombrie 1962 a avut loc la Bâle (Elveția) al II-lea Congres internațional de tehnică de laborator, de tehnica măsurătorilor și de automatizare în chimie, organizat de către Asociația de chimie elvețiană, sub auspiciile Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată.

Congresul s-a ocupat de procedee de separare și în special de: cromatografie, fuziune, cristalizare zonală și flotație. De asemenea au fost luate în discuție metodele pentru dimensionarea particulelor și lămurirea structurii moleculelor și cristalelor. Un loc aparte în cadrul discuțiilor a fost reținut de problemele izotopice, de problemele rezonanței paramagnetice, ale dispersiei rotative, ale analizei termice și ale fluorescenței cu raze X.

Reținem de asemenea comunicările cu privire la procedeele electronice și de automatizare utilizate pentru dozare și control. Au fost făcute comunicări și asupra operațiilor superioare de automatizare (sisteme de optimatizare, adaptive și autodidactice).

Mărci de fabrică și de comerț romînești înregistrate internațional la Geneva

Valabile fiecare în majoritatea țărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA « HEXOL », înregistrată internațional sub nr. 258680/1962.
Titular: COLOR, Fabrica de lacuri și vopsele, București.

HEXOL

Mărfurile protejate: emailuri.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 3471/1962.

MARCA « FLUXURIN », înregistrată internațional sub nr. 258428.
Titular: Fabrica de medicamente TERAPIA, Cluj.

Fluxurin

Mărfurile protejate: medicamente sub formă de fiole injectabile, comprimate și drajeuri.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 2076/1962.

MARCA « CODAMIN », înregistrată internațional sub nr. 258429/1962.
Titular: Fabrica de medicamente TERAPIA, Cluj.

Codamin

Mărfurile protejate: medicamente sub formă de fiole injectabile, comprimate și drajeuri.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 2076/1962.

MARCA « DERO », înregistrată internațional sub nr. 232781.
Titular: Uzina de detergenți, Ploiești.

dero

Mărfurile protejate: detergenți, polietilenă, solvenți organici, acizi naftenici, precum și orice fel de produse chimice.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 145/1960.

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete și invenții pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerț a R.P.R.

Brevete

Procedeu de obţinere a diizopropanolaminei

BREVET U.R.S.S. nr. 135494/1961

Sînt cunoscute procedeele de obţinere a diizopropanolaminei prin alchilarea amoniacului cu oxid de propilenă la 50—100°C şi 150—300 at, precum şi prin reacţia dintre izopropanolamina cu oxid de propilenă. În acest din urmă caz, se obţine un amestec complex ce constă din mono-, di- şi triizopropanolamină, cu un conţinut coborît în diizopropanolamină. Izolarea diaminei pure prezintă o serie de greutăţi. Procedeul descris permite obţinerea numai a diizopropanolaminei, cu un randament de 83—86% din teorie.

Principiul metodei constă în condensarea oxidului de propilenă cu cianamidă în prezenţă de hidroxid de calciu, urmat de încălzirea produsului de condensare cu hidroxid de potasiu. Excesul de alcalii se neutralizează cu bioxid de carbon, se distilă apa, iar diizopropanolamina se extrage din amestecul de reacţie cu etanol. După îndepărtarea solventului se obţine un amestec de di- şi triizopropanolamină, cu un conţinut în diamină de circa 87%. Produsul pur se obţine prin distilare la presiune scăzută.

Izolarea etilbenzenului prin distilare azeotropă

BREVET U.R.S.S. nr. 137907/1961

Izolarea etilbenzenului din fracţiunile xilolice se efectuează prin distilare azeotropă cu acizi organici trifluoruraţi.

Spre deosebire de acest procedeu cunoscut, metoda descrisă în brevet prevede izolarea etilbenzenului din xilolul tehnic prin înlocuirea acizilor organici trifluoruraţi deficitari cu etilciclohexan, mult mai accesibil. Acesta formează cu etilbenzenul un amestec azeotrop care fierbe la 131,2—131,3°C şi care conţine 15% etilbenzen; etilciclohexanul nu formează amestecuri azeotrope cu izomerii xilenului.

Procedeu de obţinere a coloranţilor triarilmetanici

BREVET U.R.S.S. nr. 140064/1961

Procedeul de obţinere a coloranţilor triarilmetanici prin oxidarea aminotriarilmetanilor corespunzători cu bicromat de sodiu în mediu acid este în general cunoscut. Există însă cazuri cînd la oxidarea prin acest procedeu randamentul în produs finit scade foarte mult din cauza compuşilor cu grupe greu oxidabile. În aceste cazuri, conform procedeului descris în brevet, oxidarea aminotriarilmetanilor substituiţi se efectuează cu bicromat de sodiu în metanol acidulat cu acid clorhidric la $pH = 1$ şi la o temperatură de 25—35°C. Acest fapt permite ridicarea randamentului la 80% din teorie.

Obţinerea preparatelor injectabile cu fier

BREVET U.R.S.S. nr. 145936/1962

Obţinerea complecşilor de fier ai carboximetildextranului este îndeobşte cunoscută. Aceşti complecşi, însă, nu pot fi folosiţi în scopuri medicale, datorită micii lor solubilităţi.

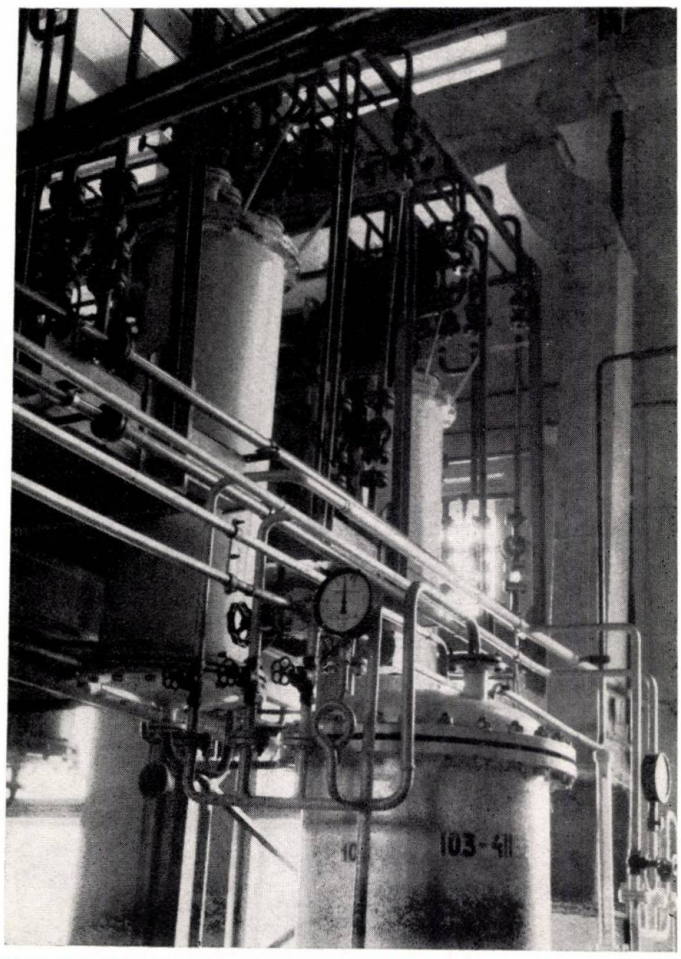
Conform brevetului, sarea neutră a carboximetildextranului, cu greutatea moleculară 20 000—40 000, se tratează cu un exces de fier trivalent, iar complexul obţinut se precipită cu alcool. Se obţine un produs cu o solubilitate în apă crescută. Conţinutul de fier este între 5,66 şi 6,99%.

Dintre numeroşii catalizatori de alchilare a fenolului cu alcooli, cea mai largă răspîndire a căpătat-o acidul sulfuric, fiind cel mai ieftin şi mai accesibil. Dezavantajul principal al acestor metode este însă că prin ele rezultă ape reziduale, care scurse în apele curgătoare distrug peştii şi vegetaţia. Pentru purificarea acestor ape, sînt necesare instalaţii costisitoare. În afară de monoalchilfenoli, în sintezele organice menţionate se mai obţin şi dialchilfenoli, ca produşi secundari, iar randamentul în monoalchilfenol nu trece de 40%, faţă de fenolul intrat în reacţie.

Prin efectuarea acestei reacţii în prezenţă de cationit KY—2, randamentul în *p-terţ*-butilfenol creşte la 96%, iar durata reacţiei este redusă la o oră.

Aplicarea acestui procedeu în industrie va permite mărirea productivităţii de 2—3 ori, obţinerea unui produs mai ieftin, de calitate superioară şi neutru şi eliminarea purificării apelor reziduale.

Un aspect de la Fabrica de antibiotice Iaşi.



SCURTE COMUNICARI

J. Heitz: **Determinarea polarografică a acetatului de vinil monomer din emulsia de acetat de polivinil**

În procesul de polimerizare în emulsie a acetatului de vinil rămîne o cantitate de monomer nereacţionat. Pentru determinarea acestuia s-a lucrat pînă în prezent după două metode, metoda bromurării şi metoda distilării, ambele cu următoarele dezavantaje:

— metoda bromurării este greu de efectuat, de durată mai lungă, este deranjată de prezenţa alcoolului polivinilic şi se poate aplica numai la emulsiile neplastifiate;

— metoda distilării se bazează pe antrenarea monomerului din emulsie cu vapori de apă, este o metodă de analiză neexactă şi de durată lungă.

Pentru a evita aceste inconveniente s-a pus la punct o metodă polarografică de determinare a monomerului din emulsia de acetat de polivinil. Metoda descrisă se bazează pe hidroliza acetatului de vinil în prezenţă de hidroxid de litiu şi determinarea aldehidei acetice rezultate din reacţie. Determinarea este deranjată de prezenţa aldehidei acetice libere şi de ionii de Na^+, K^+, NH_4^+, Cs^+, Rb^+, Ba^{2+}, [1].

Modul de lucru. Determinările au fost efectuate cu un polarograf Heyrovsky LP 55 A. S-a lucrat cu un anod de fund din mercur, folosind următorii indici: timp de picurare = 3 s, interval de potenţial = 0 → 4 V, respectiv −1 → 3 V; sensibilitatea galvanometrului = 1/50 → 1/2 000; potenţialul de pornire = — 1,4, respectiv — 1,6 V.

Pentru hidroliza acetatului de vinil se foloseşte o soluţie de hidroxid de litiu $n/10$, şi ca soluţie-etalon, o soluţie apoasă de aldehidă acetică, proaspăt distilată. Din emulsia de analizat se cîntăreşte o cantitate la balanţa analitică şi se aduce cu apă distilată la balon cotat, obţinîndu-se un «lapte» omogen. Din această soluţie se pipetează 5 ml în electrolizor, peste care se adaugă cantitatea necesară de hidroxid de litiu $n/10$ (1 ml LiOH $n/10$ corespunde la circa 8,4 mg acetat de vinil) [1].

Potenţialul de semiundă al saltului corespunzător aldehidei acetice este între −1,7 şi −1,9 V.

Se foloseşte metoda adaosului, calculîndu-se după formula următoare:

$$X = \frac{h_1 c}{h_2 + (h_2 - h_1)\frac{V}{A}},$$

în care:

X este concentraţia depolarizantului în soluţia de analizat;
h_1 — înălţimea treptei corespunzătoare soluţiei de analizat;
h_2 — înălţimea treptei corespunzătoare sumei soluţiei de analizat şi soluţiei-etalon;
V — volumul soluţiei de analizat;
A — volumul soluţiei-etalon adăugate;
c — concentraţia depolarizantului din soluţia-etalon.

Analizele efectuate şi rezultatele obţinute. Pentru verificarea metodei, s-a făcut la început o serie de determinări cu soluţii apoase de aldehidă acetică, proaspăt distilată, de concentraţie cunoscută.

Apoi s-a trecut la analiza monomerului din emulsie neplastifiată (E 50). Pentru a se obţine o «soluţie apoasă» de emulsie cu o concentraţie cunoscută de acetat de vinil monomer, s-a preparat o «soluţie» de emulsie fără monomer, prin evaporarea acestuia la fierbere. La această «soluţie» s-a adăugat apoi o cantitate de acetat de vinil monomer pur (separat cromatografic şi distilat), cîntărită la balanţa analitică. Unele rezultate obţinute cu o asemenea «soluţie» de emulsie sînt redate în continuare.

De exemplu: «soluţia» de emulsie avea o concentraţie în monomer de 79,8 mg/100 ml «soluţie» apoasă de emulsie. Polarografic s-au obţinut următoarele valori, exprimate în mg acetat de vinil/100 ml «soluţie» apoasă de emulsie: 77,83; 81,90; 74,06; 83,43; 86,20; 84,00; 89,58; 77,89; 81,90; 80,04; 79,84; 77,89; 80,89; 81,90; 73,82; 77,65. Eroare relativă %S = 1,284%.

Aceleaşi analize au dat rezultate bune şi în cazul emulsiilor plastifiate (EP 25) şi al emulsiilor cu umplutură (EC).

Concluzii. S-a stabilit o metodă polarografică de determinare a acetatului de vinil monomer din emulsiile de acetat de polivinil. Metoda aceasta este rapidă, exactă şi cu aplicabilitate generală. Ea va putea fi folosită cu succes deoarece în emulsia de analizat nu există aldehidă acetică liberă şi cationii citaţi în concentraţii, care stînjenesc determinarea.

Laboratorul central al Uzinelor chimice—Rîşnov

[1] Horacek, J. În: Plaste und Kautschuk, nr. 3, martie 1962, p. 116.

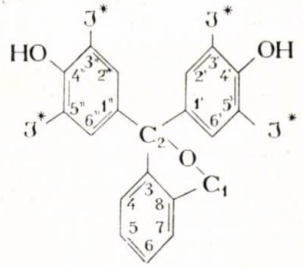
C. Chiotan, I. Sîrbu, I. Zamfir şi C. Renţea: **Obţinerea unor combinaţii organice marcate cu ^{131}J**

Combinaţiile organice marcate cu izotopi radioactivi capătă utilizări din ce în ce mai mari în medicină şi biologie, pentru cercetări, diagnostic sau scop terapeutic. Dintre ele, substanţele de contrast marcate cu ^{131}J sînt cele mai solicitate.

Dintre acestea, s-au pus la punct, la Institutul de fizică atomică al Academiei R.P.R., metodele de marcare a tetraiodfenolftaleinei—^{131}J şi diiodfluoresceinei—^{131}J.

Tetraiodfenolftaleina — ^{131}J (TIF) se foloseşte pentru controlul funcţiei hepatice şi pentru descoperirea tumorilor la ficat. Ea există în două forme izomere: tetraiod-4,5,6,7-fenolftaleina şi tetraiod-3′,5′,3″,5″-fenolftaleina denumită şi iodtetragnost sau nosofen.

Sinteza TIF marcată cu ^{131}J s-a realizat prin iodurare directă, cu iod «in statu nascendi», marcat cu ^{131}J — obţinut din reacţia $KJ + KJO_3 + Na^{131}J$ — în suspensie apoasă acidă, la 70—80°C. Produsul iodurat obţinut a fost purificat prin spălare cu soluţie de $NaHSO_3$ pentru îndepărtarea iodului neintrat în reacţie, spălat şi trecut în sare de sodiu, aducîndu-se la pH = 9,2.



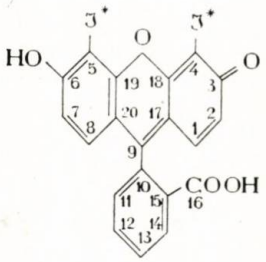
Randamentul chimic depăşeşte 90%, iar randamentul radiochimic este de 70%.

La analiză a rezultat că produsul nu este unitar, el conţine urme şi din ceilalţi derivaţi (mono-, di- şi tri-) ai fenolftaleinei, ceea ce nu împiedecă asupra utilizării produsului.

Metoda utilizată nu este descrisă în literatura de specialitate.

Diiodfluoresceina marcată cu ^{130}J (DIF) se foloseşte pentru detectarea şi localizarea tumorilor la creier.

Prepararea 4,5-diiodfluoresceinei-^{131}J s-a făcut prin două metode: prin aceeaşi metodă de iodurare directă a fluoresceinei în suspensie apoasă acidă utilizată la marcarea TIF şi după metoda lui Vigne şi Fondarai — simplificată de noi—, de iodurare a fluoresceinei în mediu-tampon de fosfat şi acid citric cu pH = 7, cu iod în soluţie de cloroform.



Randamentele chimice depăşesc 90%, iar cele radiochimice sînt cuprinse între 70 şi 80%. Puritatea produselor obţinute corespunde cerinţelor medicale.

În prezent sînt în curs de încercare metode de marcare prin schimb izotopic.

Documentare

Anorganică

Un nou aliaj magnetic

Aliajul denumit Platinax II, format din 23,3% cobalt şi 76,7% platină, este întrebuinţat la obţinerea magneţilor permanenţi pentru contoarele şi instrumentele folosite în industria chimică. Acest aliaj este extrem de rezistent la acizi tari, ca, de exemplu, acizii sulfuric, clorhidric, fluorhidric şi azotic, la alcalii şi la hipocloriţi.

03—1—016

Un nou tip de alumină fibrilară

A fost obţinută o nouă modificaţie de alumină, sub formă de praf, alcătuită din fibrile coloidale, cu diametrul de 50 Å şi lungimea de 1 000 Å. Ea se umflă şi apoi se dizolvă în apă, prin formarea unei soluţii coloidale, particulele coloide fiind încărcate negativ. Soluţia coloidală formează la uscare o peliculă coerentă, transparentă sau translucidă, rezistentă pînă la 1 000°C.

Fibrilele sînt alcătuite din cristale de boehmită, un oxid de aluminiu hidratat, de compoziţie chimică AlOOH, şi au o suprafaţă specifică de aproximativ 275 m^2/g.

Încercările executate cu acest material au arătat că el poate fi folosit ca liant anorganic neinflamabil pentru pigmenţi, drept componentă pentru pelicule protectoare şi decorative pentru metale, materiale ceramice etc., ca agent de reinforsare pentru elastomeri, ca aglutinant, ca emulgator în sisteme apoase, precum şi ca produs auxiliar pentru industria textilă. Soluţiile coloidale ale aluminei fibrilare arată fenomenul de tixotropie. Din cauza suprafeţei specifice mari, se propune întrebuinţarea ei drept catalizator.

03—1—017

O nouă metodă de obţinere a carbonatului de litiu

β-spodumenul, un silicat care conţine litiu, se digerează timp de aproximativ patru ore, într-o autoclavă, la 200°C, cu o soluţie apoasă de carbonat de sodiu. Se formează o pastă care conţine carbonat de litiu şi aluminosilicat de sodiu solid. Produsul de reacţie se răceşte, se tratează sub presiune cu bioxid de carbon şi apoi se extrage cu apă la 25°C. Silicaţii dizolvaţi se separă prin filtrare de carbonatul acid de litiu, iar filtratul se încălzeşte la 95°C pentru eliminarea bioxidului de carbon din carbonatul acid de litiu şi obţinerea carbonatului de litiu cristalizat.

03—1—018

Noi materiale ceramice

Silicaţii dubli $CaCuSi_4O_4$, $SrCuSi_4O_{10}$ şi $BaCuSi_4O_{10}$ au coeficienţi de dilatare foarte mici la încălzire. Pirofosfatul de uranil, $(UO_2)P_2O_7$, are un coeficient de dilatare negativ. Pirofosfatul de uraniu, UP_2O_7, are un coeficient de dilatare pozitiv sub 400°C; peste această temperatură coeficientul devine negativ şi materialul se contractă. Se prevede întrebuinţarea acestor produse ca materiale de construcţie rezistente la şocuri termice.

03—1—019

Prelucrarea deşeurilor radioactive cu ajutorul sulfului

Deşeurile radioactive provenite de la reactoare nucleare pot fi prelucrate şi transformate în substanţe inofensive cu ajutorul sulfului. În acest scop ele se introduc, sub agitare, într-un vas de reacţie, care conţine sulf topit, la 150°C. Această temperatură se menţine timp de 15 min, la care viscozitatea sulfului este minimă, după care se încălzeşte mai departe timp de cinci ore la 400—440°C. Se formează sulfuri şi oxizi, dispersaţi în sulf topit.

După terminarea reacţiei masa topită se toarnă în forme, unde se solidifică. Gazele rezultate în timpul reacţiei se spală pentru îndepărtarea substanţelor radioactive. Se pare că această metodă este superioară celei care foloseşte beton pentru insolubilizarea deşeurilor radioactive.

03—1—020

Transformarea directă a grafitului în diamant

La temperatura de 4 950°C şi la presiunea de 211 000 kg/cm^2 grafitul a fost transformat direct, fără catalizator metalic, în diamant. Spre deosebire de metodele anterior folosite, conform acestui procedeu nu se întrebuinţează trinitrotoluenul pentru obţinerea temperaturii şi a presiunii înalte.

03—1—021

Un compus chimic al xenonului

Recent a fost obţinută prin încălzirea unui amestec de xenon şi fluor, în proporţie de 5:1, într-o autoclavă de nichel, la 400°C, şi răcirea rapidă a gazelor rezultate, tetrafluorura de xenon, XF_4.

Tetrafluorura de xenon se prezintă sub formă de compus cristalizat stabil cu p.t. aproximativ 90°C. Ea este primul compus binar al unui gaz nobil cu un alt element.

Hexafluorplatinatul de xenon a fost descoperit anterior.

03—1—022

Fluorurarea compuşilor anorganici cu tetrafluorura de sulf

Oxigenul şi sulful din compuşii anorganici pot fi înlocuiţi cu fluor, cu ajutorul tetrafluorurii de sulf. Se formează fluorurile UF_6, WF_6, JF_5, SeF_4 şi GeF_4 din oxizii respectivi, conform reacţiei:

$$J_2O_5 + 5SF_4 \longrightarrow 2JF_5 + 5SOF_2.$$

Fluorurarea cu ajutorul tetrafluorurii de sulf este metoda cea mai bună pentru obţinerea hexafluorurii de molibden şi de wolfram şi a tetrafluorurii de seleniu. Tetrafluorura de staniu anhidră se obţine analog din sulfura de staniu. Anumite oxifluoruri, ca, de exemplu, fluorura de cromil, pot fi de asemenea obţinute cu tetrafluorura de sulf.

O reacţie foarte interesantă este obţinerea fluorurilor ternare, din tetrafluorură de sulf şi din amestecurile fluorurilor metalelor monovalente şi ale oxizilor, sulfurilor sau carbonililor metalelor polivalente. Unele exemple interesante sînt:

$$NaF + Nb_2O_3 \xrightarrow[350°C]{SF_4} NaNbF_6$$

$$2NaF + WO_3 \xrightarrow[250°C]{SF_4} Na_2WF_8$$

$$CsF + WO_3 \xrightarrow[200°C]{SF_4} CsWF_6$$

Hexafluorura de uraniu, precum şi tetrafluorura de plutoniu pot fi de asemenea obţinute prin fluorurarea oxizilor corespunzători cu SF_4.

Anumiţi oxizi anorganici, ca, de exemplu, CrO_3 şi CeO_2, care au proprietăţi oxidante foarte pronunţate, pot oxida la temperatură ridicată tetrafluorura de sulf în oxitetrafluorura de sulf, SOF_4. Oxitetrafluorura de sulf poate fi obţinută, de asemenea, prin oxidarea tetrafluorurii cu oxigen la 200°C, în prezenţa bioxidului de azot.

Tetrafluorura de sulf poate fi transformată în hexafluorură de sulf prin reacţia cu unele fluoruri metalice. Concomitent se formează fluorura inferioară a metalului:

$$2PdF_3 \xrightarrow[250°C]{SF_4} 2PdF_2 + SF_6$$

În electroliza unui amestec lichid din tetrafluorură de sulf şi acid fluorhidric la −40°C, se formează hexafluorura de sulf, cu randament bun.

03—1—023

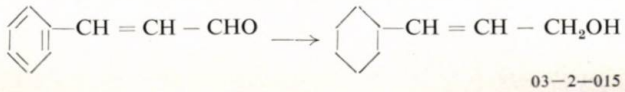
Organică

Reduceri selective cu hidrura de aluminiu

Prin reacţia hidrurii de litiu-aluminiu cu clorură de aluminiu, în proporţie de 3 : 1, se formează un amestec de clorură de litiu şi hidrură de aluminiu:

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \longrightarrow 3LiCl + 3AlH_3 + 1^1/_2H_2$$

Clorura de litiu precipită într-o soluţie eterică. Soluţia eterică de hidrură de aluminiu poate fi folosită la hidrogenări; foarte selectivă, de exemplu, aldehida cinamilică poate fi transformată, prin reducere, în alcool cinamilic, fără reducerea dublei legături în catena laterală:



03—2—015

Reacţia butadienei cu azot activat

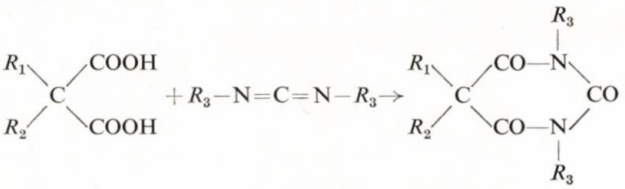
Butadiena-1,3 reacţionează cu azotul activat prin descărcări electrice la un vid de 1—3 torr, prin formarea unei serii întregi de compuşi organici azotaţi, ca, de exemplu, pirol, cis- şi trans-croton-nitril, acetilenă, acid cianhidric etc. şi un compus polimer avînd formula brută $(C_4H_6N)_x$, pe lîngă compuşi neidentificaţi.

Reacţia are loc în faza gazoasă la temperatura camerei.

03—2—016

O nouă sinteză a acizilor barbiturici

Prin condensarea carbodiimidelor cu acizi malonici substituiţi se obţin acizi barbiturici conform reacţiei:



De exemplu, din acidul malonic se obţine prin condensare cu *N*, *N'*-diciclohexil-carbodiimidă, acid *N*,*N'*-diciclohexil-barbituric şi *N*,*N'*-diciclohexil-uree.

03—2—017

O nouă metodă de obţinere a alchilhidroperoxizilor

Alchilhidroperoxizii pot fi obţinuţi din alchene prin intermediul trialchililor de bor. Astfel, din *N*-trietil-borazan şi o alchenă, se formează un trialchil de bor, care se transformă prin autooxidare în $R-B(OOR)_2$. Acesta se oxidează mai departe cu un peracid în $R-OB(OOR)_2$, care dă prin hidroliză hidroperoxidul respectiv, *R*OOH.

Cu ajutorul acestei metode s-au obţinut de exemplu hidroperoxizii de ciclododecil, de ciclooctil, de undecil, de 2-fenil-etil etc.

03—2—018

Un nou agent de complexare

Heptonatul de sodiu, sarea sodică a acidului heptonic,

$$HO - CH_2-[CH(OH)]_5-COONa,$$

este un nou agent de complexare care se prezintă sub formă de substanţă incoloră, netoxică, nevolatilă, uşor solubilă în apă, cu reacţie alcalină. În mediu acid şi alcalin heptonatul de sodiu formează compuşi chelaţi cu ioni de fier, de nichel, de zinc şi de aluminiu, dar numai în mediu alcalin cu ionii de calciu.

Sărurile complexe cu metalele grele ale acidului heptonic sînt solubile în apă şi sînt neionizate.

Heptonatul de sodiu se recomandă ca agent de chelatare la anodizarea aluminiului, pentru băile de galvanizare, pentru decapare alcalină, ca adaos la agenţi de spălare menajeră, pentru prelucrarea fibrelor textile etc.

03—2—019

Obţinerea compuşilor tensioactivi din acizi perfluorcarboxilici şi perfluorsulfonici

Prin fluorurarea electrolitică a acizilor carboxilici alifatici şi a sulfoacizilor alifatici s-au obţinut fluorurile acizilor perfluorcarboxilici, respectiv ale acizilor perfluorsulfonici de tip $R_F - COF$, respectiv $R_F - SO_2F$. Aceştia pot fi transformaţi uşor mai departe în diverşi compuşi tensioactivi, avînd o excelentă stabilitate chimică şi termică.

Din fluorura acidului perfluorheptancarboxilic, $C_7F_{15}COF$ s-au obţinut: prin hidroliza cu apa sau cu alcalii, acidul liber, $C_7F_{15}COOH$, respectiv sarea alcalină a acestuia; prin esterificarea fluorurii acidului perfluorheptanic şi hidrogenarea esterului rezultat s-au obţinut alcooli de tip $C_7F_{15}-CH_2OH$; prin reacţia aminelor s-au obţinut, de exemplu, următorii compuşi:

$$C_7F_{15}-CO-NH-C_3H_6-N(CH_3)_2,$$

$$[C_7F_{15}CO-NH-C_3H_6\overset{+}{N}(CH_3)_2R]^+X^-$$

şi

$$C_7F_{15}CO-NH-C_3H_6-\overset{+}{N}(CH_3)_2-C_2H_4COOH.$$

Din fluorura acidului perfluoroctansulfonic, $C_8F_{17}SO_2F$, s-a obţinut, de asemenea, prin hidroliză, acidul sulfonic liber, $C_8F_{17}HSO_3$, respectiv sărurile alcaline ale acestuia; prin reacţia sulfofluorurii cu amine primare sau secundare şi apoi prin reducere, cvaternizare, etoxilare, condensare etc. au fost obţinuţi diferiţi compuşi tensioactivi, ca, de exemplu: $C_8F_{17}SO_2NHR$; $C_8H_{17}SO_2-NR-CH_2COOH$; $C_8H_{17}SO_2NR-(C_2H_4O)_nH$; $C_8F_{17}SO_2-NR-C_2H_4OSO_3H$; $C_8F_{17}SO_2NH-C_2H_4-N(C_2H_5)_2C_2H_4COOH$ etc.

Agenţii tensioactivi perfluoruraţi sînt foarte eficienţi în apă, în soluţiile electroliţilor tari şi în mediu de dizolvant organic. Sărurile acizilor perfluorsulfonici îşi păstrează activitatea superficială la orice concentraţie de acizi minerali. Puterea de spumare a compuşilor perfluoruraţi variază după compoziţia lor chimică, însă este în general foarte mare. Acizii perfluorcarboxilici pot fi folosiţi ca emulgatori la polimerizarea monomerilor vinilici. Mulţi dintre compuşii perfluoruraţi, de exemplu sulfonamidofosfaţii, sînt inhibitori de coroziune foarte eficienţi în mediu acid sau alcalin. Anumiţi compuşi perfluoruraţi au un efect insecticid, ierbicid, fungicid sau microbicid.

03—2—020

Agrochimie

Obţinerea sulfatului de potasiu din praful rezultat de la fabricarea cimentului

Praful rezultat de la cuptoarele de ciment, care este reţinut de instalaţia de filtrare electrostatică a gazelor reziduale, se tratează cu apă cu temperatura de 180°C, la o presiune de circa 10 at, timp de 30 min, sub agitare. Soluţia obţinută, care conţine 4,5% sulfat de potasiu, se concentrează prin evaporare pînă la un conţinut de 19,4% K_2SO_4.

Soluţia se neutralizează cu acid sulfuric şi se lasă să se cristalizeze în vase. Cristalele formate sînt separate prin centrifugare de leşia-mumă, care apoi se supune unei noi evaporări. Cristalele obţinute se usucă într-un tambur rotativ. Sulfatul de potasiu cristalizat se întrebuinţează ca îngrăşământ.

03—7—008

Îngrăşăminte cu efect întîrziat

S-au pus în circulaţie îngrăşăminte sintetice granulate cu efect întîrziat, la care granulele sînt acoperite cu o peliculă foarte subţire dintr-un material plastic, care nu permite dizolvarea lor rapidă. Din acest motiv o singură doză de îngrăşămînt ajunge pentru întreaga perioadă de creştere a plantelor.

03—7—009

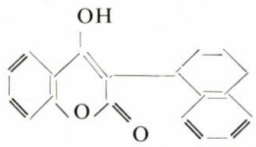
Un nou ierbicid

Noul compus dipiridilic, clorura de 1,1′-dimetil-4,4′-dipiridilin, denumit Gramexone, este un ierbicid de contact, indicat contra buruienilor. Acest compus este inactivat în contact cu solul şi nu lasă nici un reziduu nociv sau un gust neplăcut pe plante.

03—7—010

Un nou rodenticid cumarinic

Noul derivat al cumarinei, 3 (α-tetraalil)-4-hidroxicumarina, denumită Racumin 57, avînd formula structurală:



este un rodenticid foarte eficient. Acest produs se prezintă sub formă de substanţă cristalizată, de culoare gălbuie, inodoră, solubilă în dizolvanţi organici şi în soluţiile apoase alcaline, avînd p.t. = 172—176°C.

Racumin-ul acţionează ca antagonist al vitaminei K_1 şi cauzează moartea dăunătorilor prin hemoragii interne. El are o toxicitate redusă faţă de animalele domestice.

03—7—011

Îmbunătăţirea recoltei

Prin stropirea solului cu emulsii apoase de hidrocarburi se formează o peliculă subţire de hidrocarburi, care apără solul de pierderi de umiditate şi de căldură. S-au observat măriri de recolte de pînă la 11%.

Emulsiile de hidrocarburi pot conţine concomitent şi insectofungicide.

03—7—012

Analitică

Identificarea şi determinarea urmelor de ε-caprolactamă

Cantităţi mici de ε-caprolactamă pot fi identificate pe cale cromatografică pe hîrtie impregnată cu hipofosfit de sodiu. Cromatograma se developează cu un amestec de apă şi butanol. Petele care se formează se vopsesc cu iodură de bismut şi de potasiu, se eluează cu un amestec din acetat de etil şi cloroform şi se colorimetrează, faţă de o probă oarbă, la 470 mμ.

Se poate determina o cantitate de 30—200 μg ε-caprolactamă cu o exactitate de ± 5%.

03—3—009

Determinarea cuprului cu ajutorul bis-ciclohexiliden-hidrazidei acidului oxalic

Bis-ciclohexiliden-hidrazida acidului oxalic formează cu cuprul un complex albastru, care are un maximum de absorbţie la 595 mμ. Prezenţa fierului şi a multor elemente prezente în oţeluri nu deranjează această reacţie, cu excepţia cromului trivalent, care trebuie să treacă în stare hexavalentă.

Bis-ciclohexiliden-hidrazida poate fi folosită la determinarea fotometrică, spectrofotometrică şi polarografică a cuprului. Pentru determinarea fotometrică a cuprului în oţel, acesta se digerează în mod obişnuit cu acid sulfuric şi acid azotic, se oxidează cromul eventual prezent cu acid percloric şi se încălzeşte pînă la dispariţia oxizilor de azot. Soluţia diluată la un conţinut de 0,001—0,2 mg cupru se alcalinizează cu amoniac pînă la pH = 9, se adaugă o soluţie de citrat şi de bis-ciclohexiliden-hidrazida acidului oxalic şi se determină fotometric cuprul, după un repaus de 45—60 min, prin comparaţie cu o probă oarbă.

03—3—010

Determinarea alcoolului etilic în amestecuri cu dizolvanţi organici

Alcoolul etilic întrebuinţat în industria hidrolacurilor şi a materialelor plastice fenolformaldehidice conţine ca denaturant toluen sau alte hidrocarburi aromatice superioare.

Pentru determinarea conţinutului în hidrocarburi aromatice se poate folosi metoda cu bicromat de potasiu. Etanolul se oxidează, în mediu acid, cu o soluţie de bicromat de potasiu în acid acetic, iar excesul de bicromat se retitrează după un adaos de iodură de potasiu cu tiosulfat de sodiu. Conţinutul în hidrocarburi aromatice se calculează din diferenţă.

03—3—011

Determinarea sulfurii, polisulfurilor şi tiosulfatului

Determinarea concomitentă a sulfurii, polisulfurilor şi tiosulfatului într-o probă poate fi efectuată prin titrarea argentometrică şi mercurometrică a acestor ioni, prin indicarea sfîrşitului titrării după metoda « dead-stop ».

Sulfura se determină prin alcalinizarea soluţiei cu amoniac şi apoi prin titrare cu o soluţie de azotat de argint amoniacală, 0,02 n, conform reacţiei:

$$(NH_4)_2S + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2S + 2\,NH_4NO_3. \qquad (1)$$

Ionii de tiosulfat se determină într-o probă separată. Soluţia de analizat se fierbe, timp de 10 min, cu acid boric, pentru eliminarea sulfurii, şi apoi se titrează cu o soluţie de clorură mercurică 0,01 n pînă la « dead-stop », conform reacţiei:

$$2\,Na_2SO_3 + HgCl_2 \longrightarrow Na_2[Hg\,(S_2O_3)_2] + 2\,NaCl. \qquad (2)$$

Pentru determinarea polisulfurilor, se adaugă la soluţie sulfit de sodiu, pentru transformarea sulfurii în tiosulfat şi apoi se fierbe cu acid boric. Tiosulfatul care se formează se determină mercurometric, după un adaos de formaldehidă.

La calcularea rezultatului trebuie să fie luat în considerare faptul că ecuaţia (1) se modifică în prezenţa polisulfurii din cauza reacţiei: $(NH_4)_2S + 2\,AgNO_3 \longrightarrow AgS + (X-1)\,S + NH_4NO_3$.

03—3—012

Determinarea azotului după Kjeldahl, fără distilare

Proba de analizat se digerează în mod obişnuit cu acid sulfuric, sulfat de potasiu şi un catalizator. După răcire se neutralizează faţă de roşu de metil cu hidroxid de sodiu şi apoi se adaugă un mic exces pentru alcalinizare. Apoi se adaugă o soluţie de hipobromit de sodiu 0,1 n şi, după un repaus de 5 min, o soluţie de iodură de potasiu 10% şi acid sulfuric 2 n. Iodul pus în libertate se titrează în prezenţa amidonului cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 n.

Un mililitru de tiosulfat 0,1 n corespunde unei cantităţi de 0,4666 mg azot.

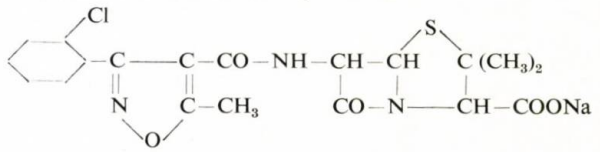
Metoda descrisă este adecvată la determinarea azotului şi în prezenţa halogenilor.

03—3—013

Biochimie

O nouă penicilină sintetică rezistentă la acizi

Noua penicilină sintetică din seria izoxazolil-penicilinei, 3-*o*-clorfenil-5-metil-4-izoxazolil-penicilina:

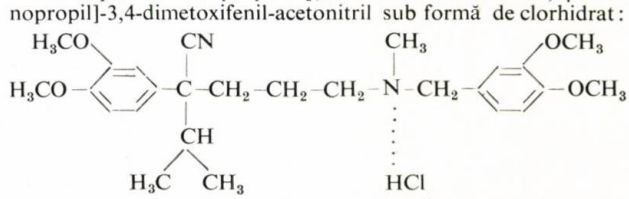


este rezistentă la acizi şi astfel poate fi administrată oral, în cazul infecţiilor cu stafilococi, rezistenţi la penicilină. Sarea de sodiu monohidratată a acestei peniciline este un praf microcristalin incolor, care cu apa formează o soluţie stabilă. Ea nu este atacată de penicilinază şi nu este mai toxică decît celelalte peniciline naturale sau sintetice.

03—5—004

Un nou medicament pentru dilatarea vaselor coronare

Compusul α-izopropil-α-[(*N*-metil-*N*-homoveratril)-γ-aminopropil]-3,4-dimetoxifenil-acetonitril sub formă de clorhidrat:



este un medicament foarte eficace pentru dilatarea vaselor coronare ale miocardului.

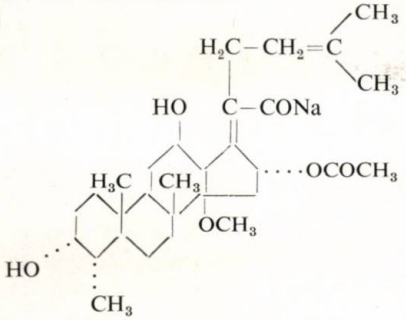
Baza liberă se prezintă sub formă de ulei de culoare galbenă, vîscos, avînd un p.f. = 243—246°C, la un vid de 0,01 torr.

03—5—005

Un nou compus steroid antibiotic

Fucidina este sarea de sodiu a acidului fusidic izolat din culturile de fermentare ale microorganismului *Fusidum coccineum*. Ea este un acid carboxilic nesaturat din grupa steroidelor şi este eficientă faţă de microorganismele gram-pozitive şi în special contra stafilococilor rezistenţi sau nerezistenţi la alţi compuşi antibiotici.

Noul compus are formula brută $C_{31}H_{48}O_6 \cdot H_2O$ şi, probabil, următoarea formulă structurală:

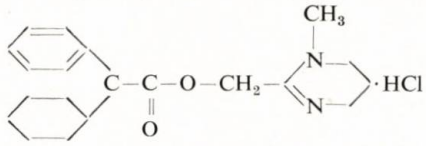


Pînă în prezent nu s-a putut observa nici un efect secundar oxic serios.

03—5—006

Nou medicament contra ulcerului gastric

Compusul 1-metil-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidil-metil-α-ciclohexil-α-fenilglicolat, sub formă de clorhidrat:



denumit Naridan, are o acţiune similară cu atropina. El reduce activitatea glandelor salivare şi secreţia pancreasului, mişcorează contracţiile intestinale şi reduce cantitatea totală şi liberă a acidului clorhidric în stomac. El are aceleaşi efecte secundare ca celelalte medicamente anticolinergice şi aceleaşi contraindicaţii.

03—5—007

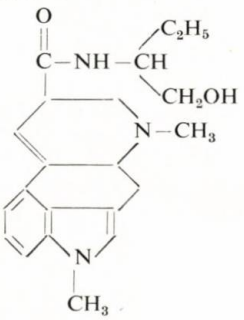
Efectul de creştere al penicilinelor asupra plantelor

S-a cercetat efectul unor peniciline şi al unor derivaţi ai penicilinei ca factor de creştere a plantelor. Au fost încercate benzil-penicilinatul de potasiu, fenoximetil-penicilina, metil-fenoximetil-penicilatul de potasiu, precum şi precursorii şi derivaţii penicilinei, ca acidul fenilacetic, acidul fenoxiacetic, acidul *DL*-α-fenoxipropionic, acidul benzil-penicilinic, acidul benzil-penicilanic şi acidul 6-amino-penicilanic. Toţi compuşii au arătat o eficienţă pronunţată, cu excepţia formei inactive a fenoximetil-penicilinatului de potasiu.

03—5—008

Un nou antagonist al serotoninei

Noul compus butanolamida acidului 1-metil-*D*-lisergic, sub forma de dimaleat:



denumit Deseril, este un antagonist specific al serotoninei şi a dat rezultate promiţătoare în tratamentul artritei reumatice, la funcţionarea insuficientă a vaselor periferice, în tratamentul profilactic al migrenelor etc.

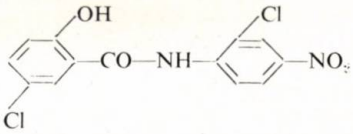
Din punct de vedere chimic, Diserilul este un derivat al ergotinei. El are însă unele efecte secundare neplăcute.

03—5—009

Combaterea melcilor de apă

O serie de boli infecţioase parazitare sînt răspîndite de melcii de apă care sînt purtători intermediari ai diverselor forme ale paraziţilor.

Avînd în vedere că sulfatul de cupru şi pentaclorfenolatul de sodiu folosiţi în acest scop pînă în prezent sînt toxici şi nu sînt destul de eficienţi în cantităţi mici, s-a sintetizat un nou produs, 5,2′-diclor-4′-nitro-salicilanilida, denumită Bayluscid:

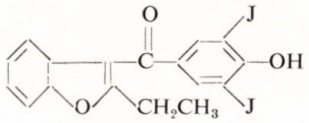


Acesta este eficient încă la o concentraţie de 0,3 p.p.m., sub formă de sare de etanolamină şi are o toxicitate foarte redusă faţă de mamifere.

03—5—010

Un nou medicament contra anginei pectorale

Noul medicament denumit Genatosan [2-etil-3-(4-hidroxi)-3,5-diiodbenzoil-benzofuran]:



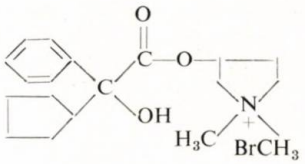
măreşte fluxul sanguin în arterele coronare, fără a mări concomitent şi necesarul de oxigen al muşchiului cardiac.

El este foarte eficace, are o toxicitate redusă, prezentînd puţine efecte secundare. Genatosanul poate fi administrat preventiv contra anginei pectorale.

03—5—011

Un nou medicament anticolinergic

Metobromida 1-acetil-3-pirolidil-α-fenil-ciclopentil-glicolatului:

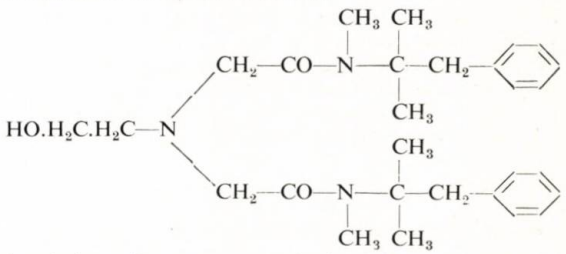


are un efect anticolinergic, liber de efecte secundare. El se administrează în cazuri de ulcer gastric şi duodenal, precum şi într-o serie de alte deranjamente gastro-intestinale.

03—5—012

Un nou medicament pentru anestezia mucoaselor

Medicamentul Oxethazin, 2-di-(*N*-metil-*N*-fenil-terţiar-butil-carbamoil-metil)-amino-etanol:

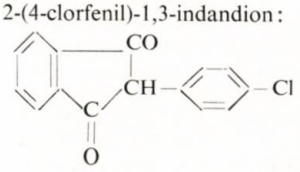


se întrebuinţează pentru anestezia locală a mucoaselor. El se administrează în special în cazuri de esofagită, în combinaţie cu hidroxid de magneziu şi cu gel de alumină. Anestezia începe încet şi durează 4—5 ore.

03—5—013

Un nou anticoagulant al sîngelui

Compusul 2-(4-clorfenil)-1,3-indandion:



denumit Indalitan, este de aproximativ 50 de ori mai eficace ca anticoagulant al sîngelui decît fenil-indandionul. Acest

medicament se administrează pentru prevenirea şi tratamentul trombozelor. Pînă în prezent nu s-au constatat efecte secundare dăunătoare sau intoleranţe.

03—5—014

Macromolecule

Cauciuc sintetic din polivinil-etil-eter

Prin reticularea polivinil-etil-eterului cu peroxizi organici în prezenţa unor agenţi de reinforsare se formează un compus polimer, avînd proprietăţile caracteristice unui cauciuc sintetic. Polivinil-etil-eterul este ca atare o masă lipicioasă, care se întrebuinţează ca adeziv.

S-a studiat influenţa agenţilor de reinforsare, a lubrifianţilor, a antioxidanţilor şi a condiţiilor de prelucrare asupra proprietăţilor produsului vulcanizat prin reticulare cu peroxizi. Pe lîngă rezultatele practice în urma cărora a fost descoperit un nou elastomer cu proprietăţi utile, s-a putut aplica principiul reticulării cu radicali liberi asupra unui compus polivinilic, ceea ce nu a fost practicat pînă în prezent decît în cazul compuşilor macromoleculari poliolefinici.

03—4—008

Folosirea compuşilor de bor pentru reticularea răşinilor epoxilice

S-au încercat diferiţi compuşi ai borului ca agenţi de reticulare pentru răşinile epoxilice, în vederea îmbunătăţirii rezistenţei termice. S-au efectuat cercetări asupra comportării borazinelor, a acizilor borici monosubstituiţi, a boroxinelor şi a poliboraţilor.

Borazinele şi acizii borici substituiţi au o solubilitate redusă, de aceea ei nu pot avea decît o întrebuinţare restrînsă. Poliboraţii şi boroxinele dau soluţii omogene în amestecuri de răşini epoxilice la temperatura camerei, formînd polimerizate reticulate de calitate bună.

Rezultatele cele mai bune au fost obţinute la folosirea unui compus complex boroxin-aminic.

03—4—009

Noi compuşi macromoleculari polialdehidici

S-au obţinut noi compuşi macromoleculari polialdehidici prin polimerizarea β-etoxi-propionaldehidei şi a dimerului acroleinei, cu ajutorul catalizatorilor organometalici, ca, de exemplu, cu alchilaluminiu sau în prezenţa catalizatorilor ionici sau a radicalilor liberi.

În funcţie de condiţiile reacţiei s-au obţinut compuşi amorfi, cristalini şi, în anumite cazuri, reticulaţi.

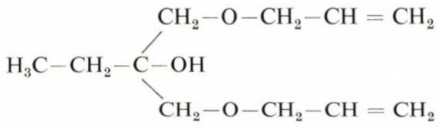
Pe baza spectrului în infraroşu şi a roentgenogramei s-a putut stabili că aceşti compuşi sînt de tip poliacetal.

Compuşii macromoleculari obţinuţi au o stabilitate termică mai bună decît poliacetaldehidele.

03—4—010

Noi substanţe peliculogene sicative

Eterii alilici ai trimetilol-propanului:



dau la esterificare cu acizi dicarboxilici poliester-eteri sicativi, care se usucă la aer, fiind similari uleiurilor sicative.

Poliesterii menţionaţi au rezistenţe mecanice bune, rezistă la raze ultraviolete, la temperaturi ridicate şi la uleiuri de parafină. Proprietăţile electrice sînt de asemenea bune. De aceea se prevede folosirea acestor compuşi ca materie primă pentru vopsele şi lacuri.

03—4—011

Obţinerea copolimerilor din etilenă şi propilenă cu catalizatori solubili

Catalizatorii solubili, obţinuţi din halogenuri de alchilaluminiu şi oxitriclorură sau tetraclorură de vanadiu, sînt foarte eficienţi la copolimerizarea etilenei cu propilena. Prin schimbarea proporţiei între componentele catalizatorului, condiţiile polimerizării şi greutatea moleculară a copolimerului rezultat pot fi variate. Aceşti copolimeri sînt superiori celor obţinuţi cu catalizatori eterogeni, în privinţa proprietăţilor fizice şi a posibilităţii de prelucrare. Cele mai favorabile proprietăţi fizice le au copolimerii cu un conţinut de 65% propilenă.

03—4—012

Obţinerea polibenzoinelor

Dialdehidele, ca, de exemplu, tereftaldialdehida, pot fi transformate în polibenzoine după sinteza obişnuită benzoinică, în prezenţa ionilor de cian.

Tereftaldialdehida dă în soluţie alcoolică, liberă de urme de acizi, într-o atmosferă inertă, la pH = 7,5, în prezenţa ionilor $[Hg(CN)_4]^{2-}$, o polibenzoină avînd formula structurală:

$$HOOC - (C_6H_4 - CO - CHOH)_n - C_6H_4 - COOH.$$

Grupele carboxilice terminale provin de la oxidarea grupelor aldehidice.

03—4—013

Un nou catalizator pentru polimerizarea izoprenului

A fost preparat un nou catalizator pentru polimerizarea izoprenului în trans-1,4-poliizopren (balata sintetică).

Polimerizarea izoprenului cu ajutorul unui catalizator compus din trietilaluminiu şi triclorură de vanadiu este bine cunoscută. Autorii au prezentat un catalizator pe bază de trietilaluminiu şi triclorură de vanadiu, cu un adaos de tetraalchil titanat, folosind ca suport argilă. Prin această modificare, eficienţa catalizatorului a crescut de 10 ori. Polimerizarea are loc într-un dizolvant, de exemplu în benzen.

Balata sintetică obţinută prin folosirea noului sistem de catalizator este foarte asemănătoare balatei naturale.

03—4—014

Obţinerea poliamidelor din acizi dicarboxilici cu două grupe p-fenilenice

La policondensarea acizilor 4,4′-bis-(carboxietil)-difenilic, 4,4′-bis-(carboximetil)-difenilic, 4,4′-bis-(carboximetil)-difenilmetanic, 4,4′-bis-(carboximetil)-difenilietanic etc. cu sărurile hexametilendiaminei sau ale decametilendiaminei, în condiţii obişnuite, se obţin poliamide.

Acestea au puncte de înmuiere sub 200°C.

03—4—015

Noi monomeri acrilici

Au fost sintetizaţi metacrilatul de terţiar-but laminoetil şi metacrilatul de dimetilaminoetil, care se polimerizează mai uşor decît metacrilatul de metil. Cei doi monomeri pot fi întrebuinţaţi la obţinerea poliamfoliţilor, prin copolimerizare cu acid metacrilic.

Copolimerii obţinuţi pot servi la condiţionarea solului, ca agenţi de antistatare, şi la obţinerea peliculelor.

Prin copolimerizarea monomerilor cu metacrilaţi superiori se formează compuşi solubili în uleiuri, care pot fi folosiţi ca stabilizatori de viscozitate la lubrifianţi.

03—4—016

Diverse

Mărirea conductibilităţii semiconductoarelor organice

Conductibilitatea semiconductoarelor organice creşte de aproximativ 100 de ori dacă acestea sînt supuse presiunii înalte pînă la 40 000 at. În aceste condiţii, conductibilitatea metalelor se măreşte numai de două ori.

03—6—003

Noutăți tehnico-științifice

În R. D. Germană, izotopii radioactivi sînt folosiți drept mijloace de control în peste 280 de unități de producție. La extinderea utilizării acestora au contribuit în mare măsură lucrările Institutului de radioactivitate aplicată de pe lîngă Academia de Științe din Leipzig prin care s-au pus la punct metode noi de folosire a izotopilor.

Aparatele și utilajele necesare utilizării radioizotopilor în procesele de producție ca mijloace de control sînt de asemenea produse în cea mai mare parte în R. D. Germană.

În uzinele din R. D. Germană sînt în funcțiune peste 50 de dispozitive de măsurare a grosimii, circa 200 de relee radioactive și peste 50 de aparate de defectoscopie, funcționînd cu raze γ.

★

Recent s-a proiectat o instalație pentru fabricarea silicatului de sodiu cu o capacitate de 2 000 t/an, în întregime automatizată. Uzina va fi condusă de un singur operator, iar pentru dublarea capacității investițiile necesare sînt minime. Producția rezultată din această instalație va fi folosită la fabricarea silicatului de magneziu și a silicagelului.

★

Timpul consumat la curățarea cazanelor de abur poate fi redus simțitor prin folosirea ca agent de dezincrustare a citratului de amoniu. Acesta ușurează eliminarea depozitelor de oxizi și lasă după curățare o suprafață metalică, care rezistă mai bine la coroziune.

★

În anul 1964 se va produce industrial un fosfonitril, care acționează ca insecticid față de o serie întreagă de insecte pentru care insecticidele clasice cele mai active nu mai constituie un mijloc de distrugere. Fosfonitrilul are o acțiune sterilizantă de 80–98% asupra insectelor și asupra larvelor acestora, împiedicînd astfel posibilitatea de reproducere.

★

În prepararea vitaminei A, betaionona de sinteză, costisitoare, a fost înlocuită într-un procedeu recent pus la punct cu betacaroten, obținut prin fermentații din materii prime ieftine, deșeuri de lămîi. Această metodă va concura procedeele chimice actuale de sinteză a betacarotenului. Produsul de fermentație rezultat, avînd un conținut ridicat în vitamina A, este folosit la hrana animalelor și în special a păsărilor.

Mediul de fermentație folosit la biosinteza betacarotenului conține 3–5% pulpă de lămîie sau 0,1–1% melasă de lămîi. El mai conține, de asemenea, făină de semințe de bumbac, făină de porumb, ulei vegetal, petrol lampant dezodorizat și vitamina B_1. Ca agent de fermentație se folosesc anumite tulpini de mucegaiuri. Randamentul în betacaroten obținut prin fermentație este superior raportat la substanța uscată față de conținutul în caroten al produselor vegetale.

Studiile recente pentru îndepărtarea microorganismelor de pe suprafața grăunțelor destinate însămînțării au dus la concluzia că acidul sulfuric este un agent foarte indicat pentru acest scop. Prin introducerea grăunțelor în acid sulfuric concentrat timp de 1–3 minute, urmată de spălarea cu apă timp de 15 minute și apoi uscarea la aer, semințele tratate nu numai că nu au fost distruse dar li s-a îmbunătățit puterea de germinare, plantele rezultate au fost mai viguroase și nu au apărut infecții provocate de germenii patogeni, ca la plantele-martor.

★

Obținerea amidondialdehidei prin oxidarea amidonului din grîu cu ajutorul acidului periodic a devenit un procedeu industrial în momentul în care s-a pus la punct o metodă ieftină de trecere a iodului în acid periodic. Amidondialdehida este larg utilizată în prezent ca agent de mărire a rezistenței la umiditate a hîrtiei și a adezivilor pentru hîrtie, ca adeziv rezistent la abraziune în cleiurile pe bază de cazeină, ca agent tanant pentru piele și ca materie primă în industria chimică.

Hîrtia rezistentă la umiditate cu adaos de amidondialdehidă este utilizată la fabricarea prosoapelor de hîrtie, sacilor de ambalaj, hîrtiei de ambalaj pentru alimente, hîrtiei fotografice și hîrtiei de filtru, precum și în alte domenii de utilizare în care se cere ca hîrtia să fie rezistentă la umiditate.

Producția acestor sortimente consumatoare de amidondialdehidă, atingînd în unele țări pînă la 2 milioane tone anual, a determinat elaborarea unui procedeu simplificat de înglobare a amidondialdehidei în pasta de hîrtie. Actualul procedeu de înglobare comportă două faze. În prima fază se adaugă fibrelor din pasta de hîrtie un agent de retenție și se lasă amestecul o perioadă de timp pentru ca acesta să reacționeze cu pasta de hîrtie. În a doua fază se adaugă dialdehidamidonul. Aplicarea noului procedeu, care constă dintr-o singură fază, a fost posibilă numai după obținerea unor derivați de amidondialdehidă cationici, care, avînd o sarcină electrică pozitivă, se leagă imediat de fibrele pastei de hîrtie, care au sarcini electrice negative.

★

Un interesant procedeu de reformare catalitică a petrolului din care rezultă în paralel și amoniac a fost realizat la nivel semiindustrial cu rezultate foarte bune. În acest procedeu se folosesc fracțiuni petroliere cu punct de fierbere de ~ 200°C, aer și vapori de apă.

Reactorul tubular în care are loc procesul de reformare catalitică conține catalizatori de nichel. Avantajul principal al noului procedeu constă în faptul că este foarte economic, necesitînd o aparatură simplă, o manoperă minimă, iar lipsa de formare a carbonului în instalație elimină și operațiile costisitoare de eliminare a acestuia.

★

Accidentele survenite cu unele medicamente insuficient studiate și totuși lansate pe piață în țările din vestul Europei și în S.U.A. au determinat în ultimii ani unele măsuri de reorganizare a cercetării în problema medicamentului nou.

În acest scop, în sectorul de cercetări din domeniul medicamentelor, 30% din numărul specialiştilor sînt chimişti şi biochimişti; farmacologii, microbiologii şi biochimiştii reprezentînd la un loc 80% din totalul personalului.

În S.U.A. raportul dintre cercetătorii cu studii superioare şi personalul auxiliar, în domeniul medicamentelor, este în creştere de la 1 : 1,39, în anul 1959, la 1 : 1,20, în anul 1961.

★

O reacţie surprinzătoare în domeniul chimiei anorganice a fost recent stabilită de două centre diferite de cercetări. Prin încălzirea unui volum de xenon cu cinci volume de fluor într-un reactor de nichel la temperatura de 400°C timp de o oră s-au obţinut cristale incolore de tetrafluorură de xenon, a cărei compoziţie a fost confirmată şi de consumul de fluor şi de xenon. De asemenea, s-a realizat şi o fluorură de radon. Aceste reacţii, care schimbă cunoştinţele de pînă acum în domeniul elementelor zerovalente, creează un nou cîmp de activitate în chimia acestor elemente.

★

Răşinile poliuretanice compoundate, preparate pe loc, au început să fie utilizate ca materiale de etanşare în minele de cărbuni şi în cele de metale neferoase. Faptul că la formare spumele rezultate îşi măresc pînă la de 30 de ori volumul iniţial şi că formarea lor se realizează în cîteva secunde permite acestor materiale pătrunderea în fisurile de rocă şi oprirea unor degajări de apă sau de gaze. În comparaţie cu alte peste 60 de materiale experimentate în acest scop, răşinile poliuretanice îndeplinesc cele mai multe calităţi. Nu sînt inflamabile, nu sînt iritante sau toxice pentru piele, aderă foarte bine pe suprafaţa rocilor uscate sau umede şi constituie un strat izolator la aer şi la apă.

★

Pentru depozitarea gazelor lichefiate la temperaturi joase s-au adus vaselor Dewar unele modificări, care îmbunătăţesc caracteristicile de depozitare. Noile modele, conţinînd un vas interior cu pereţi dubli, au la partea superioară un manşon cu azot lichid. Protecţia părţii inferioare a vasului propriu-zis este realizată cu ajutorul unui cilindru de cupru suspendat în manşonul de azot şi răcit în rezervorul de azot. Cu ajutorul acestui tip de vas răcit în prealabil pînă la 77°K, la un volum iniţial de 1,2 l, se asigură menţinerea heliului lichid timp de 10 ore.

★

Cercetătorii Institutului maghiar de cercetări petroliere şi ale gazelor naturale de la Vesprem au elaborat un nou procedeu de adsorbţie care permite separarea hidrocarburilor uşoare gazoase prin adsorbţie pe particule de cărbune activ. Coloana industrială folosită în acest scop are o înălţime de peste 30 m. Cărbunele activ se prezintă sub forma unor granule avînd 6 mm diametru şi 3 mm lungime şi este regenerat prin trecerea gazelor de combustie la temperatura de 400°C. Cărbunele colectat la baza inferioară a coloanei este reciclat şi transportat la baza superioară a coloanei chiar cu ajutorul gazelor tratate în instalaţie, iar praful antrenat este separat în cicloane.

★

O modificare interesantă în fabricarea fenolului prin procedeul Raschig duce la importante economii în investiţii şi în cheltuielile de exploatare impuse de acest procedeu. Fabricarea fenolului prin noua metodă comportă două faze. Fabricarea monoclorului din benzen şi acid clorhidric printr-o clorurare oxidantă a benzenului constituie prima fază. Cea de-a doua fază constă din hidroliza catalitică a monoclorbenzenului la fenol şi acid clorhidric care este reintrodus în circuit.

Avantajele principale ale acestui procedeu constau în reducerea investiţiilor, precum şi în faptul că nu se obţin produse secundare.

În ultimii ani s-au făcut cercetări asupra utilizării superfosfatului în creşterea puilor de găină. Experimentările s-au făcut prin creşterea puilor în loturi de 1 250—5 400, în crescătorii în care s-a răspîndit pe jos superfosfat; aceste loturi s-au comparat cu loturi-martor crescute în aceleaşi condiţii, dar fără superfosfat. La fiecare încercare s-au răspîndit pe pardoseală 2,5 g pe zi şi cap de pasăre (30—40 g/m^2), ceea ce a dus la un consum total de 160 g pe cap de pasăre în cursul a 8—12 săptămîni înainte de tăiere. La fiecare încercare s-a constatat că se obţine un spor mai mare de carne pe kilogram de alimente consumat în cazul utilizării superfosfatului, în comparaţie cu loturile-martor. Economia de alimente realizată la 5 000 de pui prin folosirea superfosfatului atinge 50—75 ruble. Superfosfatul aplicat pe podeaua crescătoriilor de găini mai prezintă şi următoarele avantaje: suprimă dezvoltarea bacteriilor şi a paraziţilor, reducînd astfel mortalitatea puilor de găină, dă păsărilor elemente minerale nutritive şi ridică sensibil valoarea gunoiului de grajd rezultat de la crescătoriile de păsări. Superfosfatul întîrzie descompunerea ureei prin acţiunea sa bactericidă şi se combină imediat cu amoniacul pe măsură ce acesta rezultă din descompunerea excrementelor, micşorînd astfel conţinutul în amoniac al atmosferei. De asemenea, absorbind apa, superfosfatul contribuie la reducerea umidităţii în crescătorii.

Experienţe începute acum şase ani în cîteva ţări au dovedit în mod concludent că anumite boli, ca mastita, septicemia şi coccidioza pot fi combătute folosind fosfaţi în grajduri şi ţarcuri; chiar în grajdurile animalelor puternic infectate, s-a constatat că pot fi reduse cazurile de mastite pînă la 90% în curs de un an. În grajdurile în care s-a răspîndit superfosfat cazurile de mastite şi de septicemie care apar sînt rare şi în cea mai mare parte benigne.

★

În cursul anului 1962 s-a terminat, după o activitate de trei ani, sinteza totală a tetraciclinei. În acest scop s-a pornit de la metil *m*-metoxi-benzoat care a fost condensat cu succinat de metil. La compusul rezultat s-a adiţionat acrilatul de metil, iar produsul a fost hidrolizat la acid adipic beta-(3-metoxi-benzoil).

Acest compus a fost supus apoi hidrogenării catalitice, clorurării şi ciclodehidratării în acid fluorhidric lichid. Astfel, se obţine 5-clor-8-metoxi-1-tetralon-3-acid propionic. Esterul corespunzător a reacţionat cu oxalat de dimetil, iar produsul rezultat a fost supus hidrolizei şi apoi decarboxilării pentru obţinerea 8-cloro, 1, 2, 3, 9, 9*a*, 10-hexahidro-4-hidroxi-5-metoxi-3,10-dioxoantracen.

Cetona la C_3 are mai multe funcţiuni, ea activează carbonul adiacent (C_2) uşurînd condensarea cu glioxilatul de *n*-butil.

Derivatul magnezian al etil-*N*-terţ-butilmalonatului este acilat pentru formarea derivatului acilmalonamat care este ciclizat în exces de hidrură de sodiu în mediu de dimetilformamidă. Tetraciclina rezultată este hidrolizată şi dezalchilată. Produsul rezultat este oxidat în C_{12a} cu ajutorul oxigenului molecular, în prezenţă de clorură de ceriu, în mediu de dimetilformamidă-metanol la un pH = 6. Microanaliza a confirmat structura produsului oxidat, hemihidratul-6-dimetil-6-deoxitetraciclinei racemice.

Substanţa racemică are un spectru ultraviolet şi o cromatogramă identică sub toate aspectele cu 6-dimetil-6-deoxitetraciclina, obţinută prin biosinteză. Din punctul de vedere al activităţii, produsul racemic obţinut prin sinteză are jumătate din activitatea antibioticului natural, care este levogir.

★

Recent s-a studiat stabilitatea catalizatorilor de nichel în timpul depozitării. Experienţele s-au făcut cu nichel-Raney şi cu nichel pe suport de kiselgur, în dispersie în lichid. Scăderea activităţii catalizatorului în timpul depozitării s-a constatat că se datoreşte otrăvirii acestuia cu oxigen. Ca metodă de determinare a activităţii catalitice a fost aleasă hidrogenarea fenolului. Prin această metodă s-a constatat că în condiţii identice de depozitare nichelul-Raney este mai stabil decît nichelul pe suport. Păstrarea nichelului-Raney în apă sau în alcool a dat rezultate bune în privinţa menţinerii activităţii catalitice datorită hidrogenului generat de reacţia dintre aluminiul rezidual din catalizator şi lichid şi care protejează suprafaţa catalizatorului de nichel de oxidare.

Recenzii

D. SĂNDULESCU şi A. HANEŞ: **Calcule şi probleme de chimie fizică.** Vol. II, Editura tehnică, Bucureşti, 1962

Volumul II al lucrării « Calcule şi probleme de chimie fizică », apărut în septembrie 1962 în Editura tehnică, conţine probleme legate de termodinamica fenomenelor speciale, termodinamica radiaţiilor, reguli semiempirice pentru evaluarea mărimilor termodinamice, statistica chimică, echilibrul chimic, electrochimie, difuziune, adsorbţie, cinetica de reacţie şi fotochimie. În cele 465 de pagini ale lucrării sînt prezentate peste 250 de probleme rezolvate şi 400 de probleme propuse.

La începutul lucrării se prezintă o notă necesară verificării valorilor sau definiţiilor legate de adoptarea scării unificate a maselor atomice.

Autorii au urmat metoda adoptată şi în primul volum: fiecare capitol are o parte introductivă, care conţine o succintă teorie, mai mult limitată la definirea mărimilor şi la prezentarea ecuaţiilor care vor fi utilizate în aplicaţii. Partea introductivă este urmată de exemplificările respective şi, în sfîrşit, de problemele propuse pentru rezolvare. În general, problemele propuse sînt grupate urmînd ordinea adoptată în expunerea teoretică.

Nu se pot aduce obiecţii în privinţa metodei de expunere adoptate şi urmate consecvent de autori; desigur că o definire a mărimilor şi o prezentare a ecuaţiilor în forma găsită în « Calcule şi probleme de chimie fizică » sînt folositoare, deoarece cititorul îşi poate reaminti aceste noţiuni şi se obişnuieşte cu terminologia. Bineînţeles, trebuie să remarcăm că pînă astăzi nu se poate afirma că avem o terminologie anumită a chimiei fizice în literatura noastră ştiinţifică; în general sîntem obişnuiţi să utilizăm terminologia adoptată de acad. prof. C. D. Neniţescu în Chimia generală, Chimia organică şi Manualul inginerului chimist, vol. I şi II, sau în Lexiconul tehnic. Autorii folosesc în general această terminologie cu oarecari excepţii justificate, cum este cazul denumirii de entalpie liberă pentru mărimea: $G = H - TS$.

Datele expuse la începutul fiecărui capitol sînt succinte, totuşi suficiente pentru o folosire independentă a manualului; completările care se pot face părţii teoretice în limba romînă sînt limitate numai la lucrarea autorilor Erdey-Grüz Tibor, Shay Géza, intitulată « Chimie fizică teoretică », vol. I şi II, traducere din limba maghiară, apărută în Editura tehnică în anul 1957.

În general, linia şi nivelul « Calculelor şi problemelor » corespund acestei lucrări.

Lucrarea este diferită de o expunere în sensul lucrării lui E. Guggenheim, J. Prue, « Physicochemical Calculations » North-Holland Publ. Co.-Amsterdam, 1956, care se limitează numai la o înşiruire de exerciţii de înlocuiri numerice în ecuaţii şi care este legată direct de folosirea unui anumit tratat.

Ordinea capitolelor este obişnuită, corespunzătoare ordinii adoptate de multe tratate de chimie fizică, şi materialul expus în vol. II continuă logic problemele de termodinamică prezentate în vol. I.

Ar fi fost de dorit ca în capitolul I, alături de problemele de termodinamica suprafeţei şi termodinamica în cîmp gravitaţional şi centrifugal, autorii să prezinte şi probleme legate de termodinamica fenomenelor electrice şi magnetice, fenomene cu numeroase aplicaţii în fizica şi chimia fizică modernă.

În capitolul II remarcăm ca deosebit de interesante problemele legate de termodinamica radiaţiilor şi teoria fotonică a radiaţiilor, problemele de corelaţie dintre teoria clasică şi teoria cuantică a radiaţiilor, care au mai mult un caracter informativ, şi cîteva aplicaţii de transmitere a căldurii prin radiaţii.

Credem că acestui capitol trebuie să i se acorde o extindere mai mare şi aceeaşi observaţie este valabilă pentru capitolele de reguli semiempirice şi statistica chimică, comprimate la limită.

Capitolul V — Echilibrul chimic — este bine expus, cu o tendinţă poate prea mare de simplificare a expunerii teoretice, dar completat cu numeroase exerciţii care se referă atît la calculul compoziţiei de echilibru cît şi la determinarea sensului unei reacţii chimice. Trebuie să se menţioneze exemplele numeroase de rezolvare a ecuaţiilor de ordin superior obişnuite în calculul compoziţiei de echilibru. Menţionăm exemplul V, 17, care conţine metodele indicate pentru calculul constanţei de echilibru, şi exemplul V, 16, care ilustrează în mod clar principiul deplasării echilibrului.

Autorii prezintă şi cîteva date legate de stabilirea celor mai bune valori admisibile în problemele V, 72 şi V, 73. Ar fi fost nimerit un exemplu de acest tip, rezolvat şi discutat.

Am putea afirma că prezentarea problemelor de electrochimie (cap. VI) este cea mai bună sau în tot cazul pe acelaşi plan cu capitolul referitor la cinetica de reacţie (cap. IX). Într-adevăr, problemele de electrochimie sînt legate între ele într-un mod logic, armonios; cititorul care urmăreşte aceste rezolvări va avea un tablou clar al electrochimiei, pe care şi-l făureşte doar cu greutate din tratatele obişnuite; capitolul VI are o întindere mare conţinînd 108 probleme rezolvate şi 153 probleme propuse.

Capitolul de difuziune (cap. VII) ar trebui completat cu exerciţii matematice pentru rezolvarea ecuaţiilor obişnuite difuziunii.

Capitolul de cinetică chimică (IX) epuizează toate calculele obişnuite necesare stabilirii ecuaţiilor de viteză; capitolul conţine şi cîteva date importante asupra erorilor determinărilor experimentate şi dă astfel posibilitatea stabilirii erorilor admisibile la calculul constantei de viteze şi al energiei de activare. Capitolul conţine numeroase probleme legate de interpretarea ecuaţiei de viteză prin admiterea unui anumit mecanism de reacţie. Remarcăm problemele de cinetică chimică în reactoare continue, care lipsesc în tratatele obişnuite de chimie fizică, dar sînt foarte folositoare studiului experimental şi, de asemenea, completarea interesantă referitoare la viteza de reacţie în curent de gaze cu viteză supersonică.

După cum se poate observa, « Calculele şi problemele » epuizează astfel materialul obişnuit tratatelor de chimie fizică, totuşi ar fi fost indicate completări în legătură cu metodele moderne de studiu al structurii moleculare, spectroscopiei moleculare, proprietăţilor magnetice şi electrice etc.

Prezentarea este, în general, clară, şi stilul concis; totuşi, în cîteva locuri credem că această conciziune este în defavoarea unei bune înţelegeri.

C. Chiotan, A. Buşilă şi G. Fodor: **Izotopii radioactivi şi radiaţiile nucleare în industria chimică.** Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 205 p.

Avantajele incontestabile ale utilizării izotopilor pentru controlul fazelor proceselor tehnologice şi pentru supravegherea modului de funcţionare a utilajelor au determinat răspîndirea în industrie a acestor procedee noi, într-un timp deosebit de scurt. Pentru a întregi cunoştinţele celor ce lucrează în acest domeniu, cît şi pentru informarea celor ce se interesează de metode moderne de control în industria chimică, poate fi folosită lucrarea de faţă, în care sînt expuse probleme legate de utilizarea izotopilor radioactivi şi a reacţiilor nucleare în industria chimică.

Cartea ar putea fi împărţită în trei părţi distincte:

— partea introductivă, în care se expun sumar obţinerea izotopilor radioactivi, precum şi proprietăţile acestora;

— partea consacrată aplicării izotopilor radioactivi în industria chimică, precum şi efectele chimice ale radiaţiilor;

— ultima parte, referitoare la protecţia contra radiaţiilor, care cuprinde şi un capitol în care autorii se ocupă pe larg de proiectarea şi organizarea laboratoarelor pentru lucru cu substanţe radioactive.

Este lesne de observat că în prima parte este expus deosebit de succint un material foarte vast, prezentînd interes doar capitolul consacrat măsurării activităţii preparatelor radioactive. De asemenea, ultima parte a cărţii se adresează unui cerc restrîns (proiectarea laboratoarelor), partea interesantă referitoare la dozimetrie este sumar expusă (problemele referitoare la ecranele de protecţie sînt totuşi expuse mai pe larg).

Folosirea izotopilor radioactivi se bazează pe proprietatea lor de a emite radiaţii, care se pot detecta cu aparate corespunzătoare, ceea ce permite identificarea radioizotopilor în orice combinaţie chimică sau stare de agregare. Identitatea de proprietăţi chimice ale radioizotopilor cu izotopii lor stabili permite controlul şi cercetarea diverselor procese chimice fără ca acestea să fie cu nimic perturbate. Alte metode de utilizare a radioizotopilor se bazează pe absorbţia şi retroîmprăştierea (reflexia) radiaţiilor emise de ei, precum şi pe efectele chimice ale radiaţiilor nucleare — efecte de radioliză sau de sinteză.

Utilizarea radioizotopilor ca trasori presupune folosirea ca trasor a uneia dintre componentele sistemului, marcat cu un izotop radioactiv, aflat sub formă comparabilă fizic şi chimic cu restul siste-

mului şi a cărui perioadă de înjumătăţire este comparabilă cu durata experienţei. Numeroasele exemple prezentate dovedesc eficacitatea metodei pentru controlul omogenizării (fabricarea superfosfatului), controlul separării componentelor lichide dintr-un amestec de distilare (distilarea petrolului), determinarea traseelor de trecere a lichidelor în coloane (industria petrochimică), controlul extracţiei cu dizolvanţi (industria uleiurilor), determinarea pierderilor în operaţii tehnologice (electroliza saramurilor), determinarea debitelor fluidelor în conducte (lichide, gaze şi suspensii solide) etc.

Aparatura bazată pe absorbţia şi retroîmprăştierea radiaţiilor izotopilor permite efectuarea controlului cu aparate simple şi robuste, avînd posibilitatea conducerii de la distanţă a proceselor tehnologice şi a automatizării lor. Astfel se pot controla şi comanda niveluri în recipiente, prin metoda variaţiei distanţei dintre sursă şi detector, fie prin metoda absorbţiei radiaţiei de către mediul care se măsoară, fie prin metoda regimului de releu, cu sursă şi detector în puncte stabilite, dîndu-se exemple din industria petrolieră, industria amoniacului etc. Cu ajutorul densimetrelor radioactive (bazate pe absorbţia radiaţiilor) se poate măsura densitatea suspensiilor solide şi lichide chiar în timpul trecerii lor prin conducte tehnologice. În sfîrşit, un domeniu interesant de aplicare a radioizotopilor este acela al determinării compoziţiei chimice a substanţelor, datorită faptului că absorbţia radiaţiilor γ şi retroîmprăştierea radiaţiilor β depind de numărul atomic Z al substanţei. Pentru amestecuri binare se poate utiliza o sursă radioactivă, iar în cazul amestecurilor cu mai mulţi componenţi, fie metoda cu mai multe surse de energii diferite, fie analiza spectrală a fluxului de radiaţii după trecerea prin mediul de analizat.

Efectele chimice ale radiaţiilor sînt prezentate într-o formă foarte generală, tratîndu-se succint următoarele procese:

— radioliza apei şi unele reacţii de oxido-reducere;

— polimerizarea, vulcanizarea cauciucurilor, oxidarea şi clorurarea substanţelor organice sub acţiunea radiaţiilor.

E. Beral, M. Zapan: **Chimie anorganică.** Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 672 p.

Considerăm ca deosebit de interesantă şi binevenită apariţia lucrării « Chimie anorganică » de E. B e r a l şi M. Z a p a n, dat fiind faptul că împlineşte un gol resimţit în acest domeniu. Tirajul de 6 000 de exemplare în care s-a considerat necesar să apară cartea ilustrează de altfel din plin necesitatea unui astfel de manual. Faţă de « Chimia anorganică » a aceloraşi autori, apărută în anul 1955, materialul a fost în cea mai mare parte reelaborat şi pus la punct cu ultimele realizări şi date din acest domeniu, astfel încît nu este vorba de o revizuire sau o completare a lucrării precedente, ci de o nouă lucrare. La elaborare, ţinînd seamă de documentele celui de-al III-lea Congres al P.M.R., autorii s-au orientat după dezvoltarea actuală a chimiei anorganice şi a tehnologiei chimice, menţionînd cele mai importante procese industriale şi punînd un accent deosebit pe metodele care au aplicaţie la noi în ţară, mai ales cele care prezintă importanţă tehnico-economică (industria acidului sulfuric, a derivaţilor azotului, a îngrăşămintelor, a produselor cloro-sodice, industria siderurgică, a metalurgiei metalelor neferoase, a metalelor rare etc.). De asemenea s-a acordat atenţie şi unor elemente mai puţin cercetate în trecut, dar care prezintă importanţă tehnico-ştiinţifică în prezent, ca: borul, titanul, vanadiul, zirconiul, uraniul. În ceea ce priveşte nomenclatura combinaţiilor chimice, s-a căutat să se respecte nomenclatura internaţională, eliminînd, pe cît posibil, terminologia mai veche, necorespunzătoare, care se mai foloseşte uneori.

În prima parte a lucrării se tratează pe capitole cea mai mare parte a problemelor fundamentale de chimie generală, necesare pentru înţelegerea fenomenelor descrise ulterior.

Spre deosebire de lucrarea precedentă, legile chimiei sînt tratate mai sistematizat, cu mai multă claritate, în două capitole separate: legile fundamentale ale chimiei şi legile gazelor, fapt care uşurează în mare măsură însuşirea materialului. De asemenea, terminologia improprie de greutate atomică, respectiv moleculară, folosită încă adeseori, a fost înlocuită prin terminologia corectă de masă atomică şi masă moleculară.

În capitolul « Noţiuni de termochimie » se introduce şi noţiunea de căldură latentă, care nu exista în vechea lucrare.

În mod deosebit trebuie atrasă atenţia asupra capitolului « Structura atomului », pe care autorii l-au tratat foarte sumar în lucrarea anterioară. În manualul de faţă structura atomului este expusă mult mai amplu şi la un nivel superior celui precedent. Astfel se introduc noţiuni de teorie cuantică şi de teorie a efectului fotoelectric, pe baza cărora au fost emise postulatele lui Bohr referitoare la structura atomului de hidrogen; se explică formarea liniilor spectrale pe baza concepţiilor lui Bohr; se explică structura atomului pe baza mecanicii ondulatorii; se introduc noţiunile de funcţie de undă şi de orbital şi se caracterizează cele patru numere cuantice; se expune principiul excluziunii al lui Pauli; se arată orientarea orbitalilor atomici (figura 29 este foarte sugestivă pentru înţelegerea distribuţiei densităţii sarcinii electronice); de asemenea se dau simbolurile cu ajutorul cărora se caracterizează structura atomului. Semnalăm ca deosebit de interesantă şi sugestivă figura 30, în care se dă configuraţia electronică a atomilor primelor 18 elemente ale sistemului periodic. În concluzie, considerăm ca foarte binevenită extinderea care s-a dat acestui capitol.

De asemenea s-a restructurat în mare măsură şi s-a adus la zi capitolul « Structura nucleului atomic ». În afară de protoni şi neutroni, în acest capitol se descrie o serie de particule nucleare care n-au apărut în vechea lucrare (pozitroni, mezoni, hiperoni, neutrino). De asemenea se introduce noţiunea de antiparticulă şi se citează obţinerea, în anul 1955, pe cale artificială a antiprotonilor, cum şi a altor antiparticule, ca: antineutroni, antineutrino, antihiperoni, identificate mai recent. Totodată se atrage atenţia asupra înţelegerii juste ce trebuie date termenului de antimaterie. În acelaşi capitol se semnalează obţinerea prin reacţii nucleare a noilor elemente transuranice 102 (nobeliu) şi 103 (lawrenciu). În sfîrşit, în afară de fisiunea nucleară se descrie şi fuziunea nucleară, pe al cărei efect se bazează bomba cu hidrogen. Trebuie remarcat că, spre deosebire de manualul precedent, în această lucrare capitolul « Structura nucleului atomic » este mult mai bine aşezat, urmînd imediat după capitolul « Structura atomului ».

Apreciem ca un fapt pozitiv introducerea în capitolul « Sistemul periodic al elementelor » a legii lui Moseley, care stabileşte o relaţie liniară între rădăcina pătrată a frecvenţei unei linii spectrale şi numărul atomic al elementului respectiv şi cu ajutorul căreia s-au putut determina numerele atomice Z pentru diferitele elemente din sistemul periodic.

Structura moleculelor face obiectul unui capitol separat. În acest capitol, legăturile covalente sînt interpretate pe baza mecanicii cuantice, prin formarea orbitalilor moleculari.

Tot într-un capitol separat (spre deosebire de lucrarea precedentă) este expusă relativ detaliat structura substanţelor cristaline.

Capitolul « Clasificarea combinaţiilor anorganice » (oxizi, acizi, baze, săruri) a fost resistematizat şi completat, iar definirea acizilor şi bazelor se face în lumina teoriei protolitice. Legătura dintre diferitele clase de substanţe anorganice este ilustrată printr-o figură foarte sugestivă (fig. 102), la sfîrşitul capitolului.

Trebuie menţionat şi capitolul « Oxidarea şi reducerea », procese care în vechiul manual au fost tratate elementar, în cadrul descrierii oxigenului. În prezenta lucrare, aceste procese sînt descrise pe baze electrochimice, prin transferuri (acceptare şi cedare) de electroni. Ca urmare, electroliza este de asemenea interpretată ca un proces de oxidare şi reducere. Pentru stabilirea ecuaţiilor de oxido-reducere, prin care se reprezintă aceste procese, se dă o serie de exemple clare şi bine alese.

O altă serie de noţiuni fundamentale din domeniul chimiei generale (combinaţii complexe, noţiuni despre coloizi, noţiuni generale despre metale, în care se include şi coroziunea) sînt expuse în partea descriptivă, înaintea capitolelor care folosesc aceste noţiuni.

Ca o concluzie asupra problemelor fundamentale de chimie generală tratate, considerăm că materialul a fost judicios elaborat, completat, resistematizat şi adus la zi.

Urmează capitolele descriptive propriu-zise, în care materialul a fost sistematizat şi grupat pe baza sistemului periodic, conform structurii atomilor elementelor. Se începe cu expunerea elementelor din grupa a VIII-a principală (gazele inerte), care au stratul exterior al atomilor complet. În continuare se descriu elementele ale căror atomi au tendinţa ca în reacţii să accepte sau să cedeze electroni în ultimul strat electronic (celelate grupe principale), astfel încît să capete configuraţia electronică stabilă a gazului inert cel mai apropiat din sistemul periodic. Urmează descrierea elementelor ale căror atomi cedează electroni mai întîi din penultimul şi apoi din ultimul strat (grupele secundare), iar

la sfîrşit sînt prezentate elementele care cedează electroni începînd cu stratul antepenultim (lantanidele şi transuranicele). Semnalăm ca foarte interesantă figura 220, în care se arată nivelurile de energie a unor lantanide faţă de cîteva elemente.

La începutul fiecărei grupe se face o caracterizare generală a elementelor respective şi a combinaţiilor caracteristice pe care le formează acestea şi se indică, sub formă de tabelă, numărul de ordine, starea de agregare şi culoarea (acolo unde este cazul), constantele fizice mai importante, repartizarea electronilor pe straturi şi valenţele pentru fiecare element din grupă. În mod cu totul deosebit atrage atenţia sistemul grafic original şi intuitiv în care este reprezentată, la începutul fiecărei grupe, repartiţia pe orbitali a electronilor din stratul electronic exterior, pentru elementele din grupa respectivă (orbitalii sînt reprezentaţi prin căsuţe, iar electronii prin săgeţi).

La descrierea elementelor şi a combinaţiilor acestora s-a respectat următoarea ordine: răspîndire în natură, metode de preparare (în laborator şi în industrie), proprietăţi, întrebuinţări. Experienţele sînt intercalate în text, la locul corespunzător, şi nu sub formă de anexă ca în lucrarea precedentă. Considerăm că modul acesta de prezentare leagă într-o măsură mai mare partea experimentală de expunerea teoretică. La sfîrşitul fiecărui capitol se face o scurtă trecere în revistă a materialului expus, sub forma unor întrebări recapitulative.

Procedeele industriale de preparare pot fi urmărite şi înţelese din schemele tehnologice respective, foarte clare şi foarte îngrijit executate, astfel încît textele descriptive aferente au putut fi mult reduse.

Pentru un mare număr de combinaţii se dau formulele de structură moderne, sub formă electronică.

Reacţiile sînt reprezentate atît sub formă de ecuaţii chimice obişnuite, cît şi sub formă electronică (reacţiile de oxido-reducere).

Tabela sistemului periodic al elementelor este lipită pe prima copertă interioară, ceea ce uşurează în mare măsură consultarea ei. Spre deosebire de manualul precedent, unde se dă pentru fiecare element repartiţia electronilor pe straturi, în tabela sistemului periodic din prezenta lucrare se indică în dreptul elementelor respective repartiţia pe orbitali a electronilor din stratul electronic exterior.

La sfîrşitul cărţii, în afara tabelei cu masele atomice internaţionale pe anul 1960, se găseşte ca anexă tabela maselor atomice relative ale elementelor recalculate pe baza masei atomice a izotopului $^{12}C = 12$, în urma deciziei luate de către Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată, la conferinţa ţinută în anul 1961.

Ţinem să subliniem ca un fapt pozitiv indexul alfabetic publicat la sfîrşitul cărţii, care este deosebit de util şi care lipsea în vechea lucrare.

Cartea se adresează atît cadrelor tehnice din industria chimică, cum şi tuturor celor care doresc să-şi însuşească cunoştinţe moderne de chimie generală şi apreciem că va fi primită cu mult interes.

R. Hauer şi C. Stanciu: **Protecţia muncii în industria petrolieră şi chimică.** Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, 185 p.

Protecţia muncii, care constituie la noi o problemă de stat, în anii puterii populare a făcut obiectul a numeroase publicaţii. Grija deosebită faţă de om se reflectă atît printr-o serie de măsuri speciale luate în acest scop de toate întreprinderile, cît şi prin însuşirea de către oamenii muncii a normelor de tehnica securităţii şi de protecţia muncii. În acest scop au fost introduse şi în şcolile profesionale, de unde se recrutează viitorii muncitori şi tehnicieni, lecţii speciale de protecţia muncii. Cartea de faţă se adresează viitoarelor cadre ce vor lucra în industria chimică şi petrolieră şi prezintă, la nivel mediu, multiplele şi complexele probleme legate de protecţia muncii.

Împărţită în trei părţi, cartea cuprinde: probleme generale de protecţia muncii, protecţia muncii în industria petrolieră şi în industria chimică. Domeniul abordat fiind deosebit de vast faţă de proporţiile cărţii, este evident că nu se pot aprofunda problemele specifice în fiecare caz în parte. Meritul cărţii este însă acela că au fost prinse toate aspectele problemelor de protecţia muncii, ceea ce dă posibilitatea celor ce se ocupă de aceste probleme să se informeze just asupra lor. Astfel, în partea I a cărţii sînt expuse toate obiectivele de care se ocupă protecţia muncii, şi totodată sînt prezentate substanţe toxice industriale şi prafuri, cu referire la problemele de zgomot şi iluminat, precum şi la explozii, incendii şi la igienă industrială etc.

Partea consacrată industriei petroliere se referă la N.T.S. la exploatarea utilajului mecanic şi energetic (care este mult mai generală şi perfect valabilă în toate întreprinderile, indiferent de profilul lor), urmînd capitolele consacrate diferitelor faze principale ale industriei petroliere: forarea, exploatarea, transportul şi prelucrarea. Este de remarcat că indicaţiile date pentru fiecare operaţie sînt strict necesare pentru N.T.S., pentru aplicare trebuind a fi completate cu condiţii specifice fiecărui loc de muncă, deoarece rolul cărţii este tocmai acela de a da principiile şi măsurile general valabile pentru protecţia muncii. Spre deosebire de fazele precedente, rafinarea şi obţinerea produselor speciale petroliere se bucură de un spaţiu mult prea mic.

În partea referitoare la industria chimică se prezintă pe scurt măsurile de tehnica securităţii la principalele operaţii specifice acestei industrii, după care se trec în revistă fabricaţiile principale din industria chimică privite sub aspectul protecţiei muncii. Din păcate, această trecere în revistă este prea sumară, în unele cazuri apărînd chiar simple descrieri ale fazelor procesului tehnologic (exemplu industria materialelor plastice).

Această carte, cuprinzînd multiple aspecte ale protecţiei muncii, interesează cercuri mult mai largi decît cele cărora le-a fost adresată.

Domaşnev, A. D.: **Utilaje pentru industria chimică.** Traducere din limba rusă. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 566 p.

Faţă de alte lucrări de specialitate, lucrarea lui Domaşnev are un merit deosebit, şi anume: soluţiile şi metodele de calcul prezentate pentru proiectarea utilajelor chimice au un caracter pur aplicativ. Se expun amănunţit toate problemele ridicate în cursul proiectării unor utilaje pentru industria chimică, modul de stabilire a soluţiilor optime în cazul mai multor variante, precum şi (în special) indicaţiile necesare pentru execuţia utilajelor în uzină. Dacă în alte cărţi consacrate acestui domeniu partea descriptivă ocupa un loc important, arătîndu-se modul de calcul principial al utilajului, în această carte se expun calculele în mai multe alternative posibile, prezentîndu-se comparativ construcţiile reuşite de utilaje şi cele mai puţin reuşite, ceea ce foloseşte celor interesaţi drept o bună experienţă. Din acest mod de prezentare rezultă însă şi un inconvenient: faţă de alte lucrări, în prezenta lucrare se expune numai un număr limitat de utilaje de diversitatea celor folosite în industria chimică. Tocmai de aceea autorul a ales o serie de utilaje care pot fi considerate mai importante şi mai des întîlnite în industria chimică, rămînînd ca cei cărora le este adresată cartea să extindă cunoştinţele şi experienţa dobîndită şi asupra acelor utilaje care nu sînt cuprinse în carte. De asemenea atrage atenţia în mod special importanţa acordată de autor dimensionării şi executării detaliilor utilajelor chimice, care sînt de un nepreţuit ajutor proiectanţilor şi executanţilor. Deoarece soluţiile date de autor se bazează pe experienţa unor specialişti sovietici cu renume, cît şi a unor institute de proiectări şi uzine de utilaj chimic din U.R.S.S., cartea capătă o valoare deosebită, reprezentînd un preţios îndrumător pentru cei ce lucrează în acest domeniu.

După prezentarea materialelor principale folosite pentru construcţia utilajelor chimice, autorul arată influenţa modului de confecţionare şi a proprietăţilor materialului asupra construcţiei aparatelor, expunînd influenţa executării prin turnare sau sudare, a tăierii şi a îndoirii materialului asupra caracteristicilor aparatelor, cît şi parametrii importanţi în construcţia utilajelor din oţeluri, cupru, aluminiu, materiale plastice sau a aparaturii emailate.

După această parte «generală» (în care detaliile constructive sînt minuţios expuse) autorul se ocupă de recipiente-reactoare care lucrează la presiunea atmosferică şi apoi, deosebit de detaliat, de aparatele cu presiune interioară. Aici sînt prezentate numeroase calcule necesare dimensionării părţilor componente ale acestor utilaje, cît şi modul în care trebuie să se desfăşoare calculul de rezistenţă al pereţilor acestora şi mai ales modul de execuţie a acestora. Pentru calculul învelişurilor supuse la presiunea exterioară se dau şi numeroase nomograme, iar pentru aparatele de presiune înaltă se mai dau şi toate indicaţiile necesare construcţiei specifice a acestora.

Diverselor asamblări demontabile la aparatele chimice autorul le consacră un spaţiu foarte mare, ocupîndu-se în special de flanşe, mijlocul de asamblare cel mai des folosit în aparatura chimică. Şi aici, alături de modul de calcul al flanşelor expus amănunţit pentru numeroase cazuri practice, se dau şi numeroase detalii constructive.

O atenţie deosebită este acordată schimbătoarelor de căldură şi coloanelor. După expunerea principalelor tipuri de schimbătoare de căldură se prezintă calculul acestora şi apoi, foarte amănunţit, construcţia acestora — a subansamblurilor şi pieselor componente.

În acelaşi mod sînt prezentate şi coloanele — scruberele şi coloanele cu umplutură, coloanele cu barbotare, coloanele cu talere etc.

Vaporizatoarelor şi aparatelor cu strat fluidizat li se acordă un spaţiu mult mai mic, insistîndu-se numai asupra subansamblurilor şi asupra unor detalii constructive, deoarece se consideră că unele indicaţii date la proiectarea şi executarea aparatelor expuse anterior sînt valabile şi în aceste cazuri. În schimb, tamburelor rotative — utilaje mult folosite în industria îngrăşămintelor minerale — li se acordă un capitol mare, în care se dau indicaţiile necesare pentru construcţia tamburului propriu-zis şi a părţilor componente fixe, examinîndu-se în mod special problemele de etanşare.

Cartea se încheie cu un capitol consacrat probării utilajelor din industria chimică. După modul cum este întocmită, cartea este un ghid preţios pentru proiectanţii şi tehnicienii din uzinele de utilaj chimic şi va contribui cu siguranţă la îmbunătăţirea calităţii muncii celor care lucrează în acest domeniu.

* * * **Metode moderne de analiză în industrie — Metode optice.** Prelucrare din limba rusă de I. Bănăţeanu, Editura tehnică, 1962, 208 p.

Avantajele incontestabile ale analizei spectrale au determinat ca într-un timp scurt această metodă (mai corect variantele ei) să fie introdusă şi larg răspîndită în laboratoarele de cercetare şi cele industriale. Sensibilitatea foarte mare (de ordinul a 10^{-6} mg), durata deosebit de scurtă (de ordinul a cîtorva minute), posibilitatea folosirii unei cantităţi foarte mici de probă de analizat şi a determinării simultane a aproape tuturor elementelor chimice, preţul de cost derizoriu al unei analize şi lipsa necesităţilor unor reactivi speciali — greu accesibili — au determinat succesul categoric al analizei spectrale. Aceste avantaje ale metodei spectrale au coincis cu cererile mereu crescînde ale industriei moderne, în legătură cu puritatea avansată a unor metale sau controlul minuţios al compoziţiei produselor, care au un rol determinant asupra calităţii. Metodele spectrale au corespuns cel mai bine din acest punct de vedere şi de aceea s-au extins rapid în diverse industrii: metalurgică, extractivă etc.

Editura tehnică publică lucrarea susmenţionată în dorinţa că va fi un îndreptar folositor laboratoarelor din institutele de cercetări şi celor de control din industria metalurgică, deoarece lucrarea are un caracter specific aplicativ.

Împărţirea metodelor de analiză spectrală după modul de înregistrare (vizuală, fotografică şi fotoelectrică) a determinat şi împărţirea lucrării în acelaşi mod. După o deosebit de sumară prezentare a spectrelor şi structurii atomilor sînt arătate sursele de lumină pentru analizele spectrale şi modul de alegere a acestora.

Pentru metodele vizuale de analiză spectrală sînt descrise două tipuri de stiloscoape (aparate pentru obţinerea şi observarea spectrelor) şi un stilometru. Se expun metodele de analiză calitativă şi semicantitativă, bazate primele pe liniile spectrale prezente în spectru, iar celelalte pe variaţia intensităţii liniilor spectrale în funcţie de concentraţia elementului în probă. Planşa cu spectrul fierului, precum şi tabelele existente în carte sînt de un real folos celor ce fac analiza spectrală în domeniul metalurgic. Pentru analiza semicantitativă a oţelurilor şi a fontelor, a aliajelor pe bază de cupru şi a celor de aluminiu şi magneziu sînt redate 30 de figuri reprezentînd porţiuni din spectre cu grupe de linii şi aproape tot atîtea tabele cu lungimile de undă şi raportul dintre intensităţile liniilor, necesare pentru aceste determinări.

Analiza spectrală cu înregistrarea fotografică a spectrelor este mai avantajoasă decît metoda vizuală, deoarece se pot obţine atît spectre în ultraviolet (folosind piese optice de cuarţ), cît şi în domeniul vizibil al spectrului (folosind piese optice de sticlă) şi chiar în infraroşu. Separarea stadiului de studiere de cel de obţinere a spectrului permite să se folosească instrumente ce asigură măsurarea exactă a lungimilor de undă ale liniilor necunoscute şi să se evite concluzii eronate asupra compoziţiei probei, ceea ce nu era posibil în cazul analizei vizuale. După descrierea spectrografului ISP-28 cu dispersie medie şi a modului de funcţionare, se dau îndrumări utile pentru pregătirea şi prelucrarea materialelor fotografice. Analiza spectrală cantitativă este prezentată pe larg, expunîndu-se bazele acestei analize şi metodele pentru construirea diagramei de etalonare (metoda cu trei etaloane, cea cu etalon de control şi cea a interpolării fotometrice), după care se dau indicaţii detaliate strict necesare pentru desfăşurarea analizei: alegerea etaloanelor, pregătirea probelor, alegerea regimului sursei de lumină şi a timpului de calcinare etc. Exemplificările se dau pentru analiza oţelurilor, fontelor, aliajelor, fiind însoţite de numeroase diagrame de etalonare şi tabele cuprinzînd linii spectrale analitice necesare pentru oţeluri şi aliaje.

Metodele fotoelectrice de analiză spectrală reprezintă perfecţionări ale acestei analize, mărindu-se precizia şi rapiditatea analizei, evitîndu-se erorile datorate neomogenităţii emulsiei plăcii fotografice etc. Utilizarea cuantometrelor impune însă amenajarea unor încăperi speciale, fără variaţii de temperatură etc. Deosebirea faţă de metoda fotografică constă în înlocuirea plăcii fotografice cu una sau mai multe fante de ieşire şi receptoare pentru radiaţii. Sînt date condiţiile necesare pentru măsurarea intensităţilor relative ale liniilor unei perechi analitice, descriindu-se diferite stilometre cu două sau mai multe canale, de fabricaţie sovietică sau din alte ţări, precum şi dispozitivele de amplificare şi înregistrare a fluxurilor luminoase transformate în curent electric. Exemplificările de analize ale aliajelor se dau pe cuantometrul DFS-10, de fabricaţie sovietică.

Deoarece culegerea se referă numai la analize necesare industriei metalurgice, subiectele tratate privitoare la aplicarea fiecărei metode de analiză spectrală sînt numai din acest domeniu, deşi aceste metode se aplică curent în multiple domenii industriale şi de cercetare. Rolul cărţii ar fi fost mult mai important dacă erau abordate toate ramurile industriale în care analiza spectrală este necesară.

ANALELE ŞTIINŢIFICE ALE UNIVERSITĂŢII «AL. I. CUZA» din IAŞI. Secţia I (matematică-fizică-chimie) 8, 1962

În tomul VIII al analelor ştiinţifice ale Universităţii «Al. I. Cuza» este prezentată o parte din ultimele lucrări din domeniul matematicii, fizicii şi chimiei, ale cadrelor didactice ale universităţii ieşene.

M. Papafil şi M. Furnică cercetează pe cale polarografică reacţia dintre *o*-fenilendiamină şi ionii ferici. Se constată că *o*-fenilendiamina în soluţie slab acidă ($pH \sim 6$) nu dă prag de reducere pe catodul cu picături de mercur, în timp ce produsul ei de oxidare 2,3-diaminofenazină dă un prag măsurabil şi reproductibil. Această constatare este folosită de autori la elaborarea unei metode de dozare a fierului prin intermediul pragului de reducere a produsului de oxidare format.

Studiind sărurile complexe ale acidului 5-nitrobarbituric cu metalele: Zn, U, Cu şi Ni, cu bazele α-picolină, *o*-toluidină *o*, *p*-fenetidină şi difenilamină, M. Poni şi colaboratorii săi stabilesc noi tipuri de constituţie pentru sărurile obţinute. Autorii analizează caracteristicile acestor săruri complexe.

M. Poni şi colaboratorii săi se ocupă şi de comportarea acidului aurintricarbonic faţă de unele metale rare în prezenţa unor baze, ca: piridina, α-picolina, antipirina, pipiridilul sau histidina. Autorii stabilesc metoda de obţinere şi de separare a acestor săruri.

E. Bogdan şi D. Giurgiu, studiind complexul intern pe care ionul Ag^{2+} îl formează cu acidul chinoldinic, au stabilit că produsul rezultat are o compoziţie asemănătoare cu a complecşilor interni de forma celor pe care acidul chinoldinic îi dă în mod obişnuit.

Continuînd studiul chimiei cumaronelor, B. Arventiev şi H. Offenberg studiază reacţia de nitrare a 7-metil-2,3-difenilcumaronei şi a 5-metil-2,3-difenilcumaronei.

În ciclul «Sinteze de substanţe anticanceroase», C. H. Budeanu şi I. D. Druţă comunică rezultatele obţinute la prepararea *N*-*p*-[di(β-cloretil)-amino]-benzoil-*L*-glutamatului dietilic.

Tot în domeniul ştiinţelor chimice, revista mai conţine comunicarea «Studiul sistemului etilenclorhidrină-apă-solvent organic» de V. Ababi şi A. Popa.

Revista prezintă şi numeroase comunicări în domeniul fizico-matematicii.

STUDII ŞI CERCETĂRI — ŞTIINŢE CHIMICE, Academia Republicii Populare Romîne. Baza de cercetări ştiinţifice din Timişoara, nr. 1—2, 1962.

Revista «Studii şi cercetări — ştiinţe chimice» nr. 1—2, 1962, editată de Baza de cercetări ştiinţifice din Timişoara a Academiei R.P.R., conţine lucrări originale ale cercetătorilor timişoreni în diverse specialităţi ale chimiei.

C. Drăgulescu şi M. Mitrănescu studiază titrarea potenţiometrică a ionului

VO_3^- cu sulfat de hidrazină, pentru cantităţi cuprinse între 0,08 şi 0,004 g, în soluţii cu o concentraţie de VO_3^- de 0,04—0,001 *n* şi 0,5—4 *n* H_2SO_4, în prezenţă de OsO_4 drept catalizator.

Ocupîndu-se de determinarea spectrofotometrică a indiului cu violet de pirocatechină în diferite raporturi de concentraţie, C. Drăgulescu şi colaboratorii constată că stabilitatea soluţiilor scade în timp o dată cu creşterea concentraţiei de metal.

Complecşii indiului cu violet de pirocatechină, care sînt coloraţi în albastru, respectă legea lui Lambert-Beer, în domeniul de concentraţie de 0,2—30 γ. Acest lucru permite determinarea spectrofotometrică a indiului utilizînd o curbă de calibrare determinată în prealabil.

Titrarea entalpimetrică constituie o metodă de analiză fizico-chimică bazată pe variaţiile de entalpie ce însoţesc orice reacţie chimică. Cunoaşterea efectelor termice pe întregul parcurs al unui proces chimic, care are loc între o soluţie şi un reactiv adăugat progresiv, poate oferi date concludente asupra diferitelor etape ale reacţiei. Pe acest principiu, C. Drăgulescu şi S. Policec stabilesc o serie de date privind titrarea entalpimetrică a bazelor slabe biacide (alcaloizi etc.). Datele experimentale confirmă pe cele calculate teoretic.

J. Ristici comunică: «O nouă metodă expeditivă pentru dozarea cadmiului pe cale gravimetrică».

Analizînd problema evaluării cantitative a electroforezei, S. Elias şi colaboratorii studiază influenţa hîrtiei de filtru asupra rezultatelor calitative şi cantitative în analiza electroforetică a fracţiunilor serice (normale şi patologice).

În ciclul: «Complecşi metalici ai acidului antranildiacetic», C. Drăgulescu şi colaboratorii comunică nota IV: «Asupra reacţiei complexului Fe-ANDA cu H_2O_2». Din datele expuse reiese că această reacţie poate servi la identificarea calitativă a Fe(III), prevăzîndu-se totodată posibilitatea folosirii ei pentru instituirea unei metode cronometrice de dozare a fierului la scara semimicro.

În acelaşi ciclu autorii comunică o serie de date asupra complexului In-ANDA.

Studiind reacţiile percloratului şi acetatului de uranil cu amoniac, C. Drăgulescu şi I. Julean cercetează pe cale potenţiometrică, conductometrică şi analitică reacţiile ce au loc între percloratul de uranil şi acetatul de uranil cu amoniac.

Acelaşi colectiv de cercetare se ocupă şi de reacţiile azotatului şi acetatului de uranil cu amine alifatice.

Z. Gropsianu şi S. Tölgyi semnează comunicarea: «Regimul tranzitoriu la distilarea condensatului».

Într-un studiu asupra oxizilor B_2O_5—Al_2O_3, Gr. Pop stabileşte o serie de corelaţii ce există între proprietăţile fizico-electronice ale catalizatorilor B_2O_5—Al_2O_3 puri şi modificaţi şi activitatea lor catalitică.

Revista mai publică următoarele comunicări: «Utilizarea aluviunilor ca materii prime pentru fabricarea produselor silico-calcare uşoare», de I. Drăgoi şi O. Gogu; «Importanţa infecţiilor cu bacteriofag în industria fermentativă aceto-butilică», de Vl. Topciu şi colaboratorii; «Metode de preparare a tulpinelor fago-rezistente de *Clostridium aceto-butilicum* Weitzmani şi rezultatele cercetărilor obţinute atît în laborator cît şi prin experimentarea în fabrică» de Vl. Topciu şi colaboratorii; «Procedee moderne de obţinere a apei oxigenate», de R. Vîlceanu şi D. Purdelea.

Pe lîngă recenzii şi cronici, este prezentat de asemenea un articol închinat activităţii acad. I. G. Murgulescu, cu prilejul împlinirii vîrstei de 60 de ani.

ANALELE ROMÎNO-SOVIETICE — SERIA CHIMIE, Academia R.P.R., Institutul de studii romîno-sovietic, nr. 4, 1962

Cuprinzînd un material de înalt nivel ştiinţific din bogata literatură sovietică de specialitate, acest număr al Analelor face cunoscut cititorilor săi cîteva lucrări monografice apărute recent în «Uspehi himii» şi în publicaţiile Universităţii din Moscova, referitoare la probleme legate de adsorbţie, de noi metode analitice, precum şi de sinteza şi stabilitatea polimerilor.

Lucrările lui A. V. Kiselev se ocupă de procesele ce au loc pe suprafaţa adsorbanţilor, într-un articol (cu V. I. Lîghin) studiind «Folosirea spectrelor în infraroşu pentru cercetarea structurii combinaţiilor chimice de suprafaţă şi a adsorbţiei», şi în al doilea — «Influenţa naturii adsorbantului, a neomogenităţii suprafeţii şi interacţiunii adsorbat-adsorbant asupra proprietăţilor de adsorbţie ale corpurilor solide». În primul articol, autorii arată necesitatea completării şi modificării teoriei adsorbţiei prin crearea unei teorii termodinamice statistice a echilibrelor de adsorbţie, pe baza datelor asupra potenţialului de suprafaţă şi a caracterului vibraţiilor în moleculele din complecşii de adsorbţie. În acest scop, autorii folosesc spectrele în infraroşu în vederea cercetării moleculelor în stare adsorbită, pentru rezolvarea principalelor probleme ale chimiei suprafeţelor, ale mecanismului interacţiunii de adsorbţie, ale energiei forţelor de adsorbţie şi ale termodinamicii adsorbţiei. Se prezintă metoda de cercetare spectrală a suprafeţei adsorbanţilor şi sînt studiate amănunţit spectrogramele obţinute în multiple cazuri (diferiţi adsorbanţi şi diferite substanţe adsorbite). În al doilea articol sînt studiate proprietăţile adsorbanţilor cu ajutorul izotermelor de adsorbţie şi completate cu calcule teoretice pentru stabilirea energiei potenţiale şi a echilibrelor de adsorbţie. Concluziile la care a ajuns autorul sînt că studiul adsorbţiei va trebui dezvoltat îmbinînd mai multe metode: calorimetrice, spectrale şi magnetice, cu schimb izotopic etc.

Cele 743 de referinţe bibliografice ale articolului lui A. P. Kreşkov ş.a., despre «Analiza combinaţiilor anorganice şi organice în soluţii neapoase» sînt o dovadă a seriozităţii cu care a fost întocmită această monografie, consacrată titrării acido-bazice în medii anhidre. Utilizarea solvenţilor anhidri lărgeşte considerabil posibilităţile de titrare acido-bazică în studiul combinaţiilor anorganice şi al celor organice monomere şi polimere, putîndu-se determina combinaţiile respective independent de valoarea *p*K-ului, de prezenţa izomerilor sau a combinaţiilor din aceeaşi serie omoloagă, de prezenţa altor compuşi cu proprietăţi similare. Este arătat pe larg modul de lucru, insistîndu-se asupra solvenţilor neapoşi folosiţi în fiecare caz în parte, pentru diferite metode de titrare: vizuală, potenţiometrică, conductometrică, în înaltă frecvenţă, fotometrică. Lucrarea se încheie cu prezentarea domeniilor de aplicare a titrării în medii neapoase.

«Aplicarea metodelor de cristalizare în analiza fizico-chimică» este prezentată de V. N. Vigdorovici şi A. E. Volpian şi reprezintă un domeniu puţin dezbătut în literatura de specialitate, deşi are perspective reale. Scopul lucrării este acela de a studia influenţa tipului de diagramă de stare (care reflectă în general acţiunea componenţilor sistemului considerat) asupra naturii repartiţiei componenţilor aliajului pe lungimea lingourilor obţinute prin metodele de cristalizare orientată normal, tragerea cristalelor din topitură, recristalizarea zonală.

V. V. Korşak prezintă într-un articol de ansamblu «Noutăţi în domeniul sintezei combinaţiilor elemento-organice macromoleculare», care este un domeniu dezvoltat recent şi are perspective deosebite datorită proprietăţilor polimerilor obţinuţi. Se arată metodele de sinteză a acestora — policondensarea, polimerizarea combinaţiilor ciclice şi ciclopolimerizarea, policoordinarea, polirecombinarea — şi apoi, pentru fiecare grupă a sistemului periodic, sînt descrişi polimerii elementelor obţinuţi pînă în prezent, menţionîndu-se caracteristicile lor în fiecare caz în parte, pe baza a 115 referinţe bibliografice.

Problemei stabilităţii polimerilor îi este consacrat articolul lui M. B. Neiman, intitulat «Îmbătrînirea şi stabilizarea polimerilor». Sînt analizate cauzele procesului de îmbătrînire şi factorii care-l accelerează. Mecanismul degradării termooxidante este dezbătut pe larg şi totodată este analizat rolul antioxidanţilor. Concluziile bine fundamentate ale autorului sînt acelea că antioxidanţii, pe lîngă proprietatea lor de a întrerupe lanţurile de reacţie, pot iniţia procesul de oxidare, ceea ce impune revizuirea şi completarea teoriei acţiunii antioxidanţilor şi lărgirea cercetărilor în acest domeniu.

În indexul acestui număr sînt arătate toate lucrările publicate în cursul anului 1962 în Analele romîno-sovietice — Seria chimie, remarcîndu-se, spre deosebire de anii anteriori, lipsa aproape completă a articolelor originale (un singur articol cu caracter ştiinţific şi unul comemorativ). Publicarea unor lucrări ale oamenilor de ştiinţă din ţară alături de cele ale unor savanţi sovietici cu renume este binevenită şi, pe lîngă faptul că face cunoscute unele lucrări ştiinţifice ale cercetătorilor romîni, contribuie la ridicarea prestigiului ştiinţific al ţării noastre. De aceste considerente ar trebui să se ţină seamă la alcătuirea tablei de materie a numerelor viitoare.

JURNAL PRIKLADNOI HIMII 35, nr. 9, 1962

M. B. Rapaport, V. M. Kozlov: **Influenţa adaosurilor de săruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase asupra reducerii concentratelor ferotitanice cu carbon.**

Autorii au studiat experimental influenţa următoarelor adaosuri asupra procesului

de reducere a concentratelor fero-titanice: carbonaţi de Na, K, Mg şi Ca, fluorură de Na şi K, clorură de sodiu şi dolomită, precum şi amestecuri ale acestora.

Experienţele au arătat că un adaos de 1—3% din aceşti compuşi accelerează sensibil reducerea oxizilor de fier din aceste concentrate, efectul maxim observîndu-se în cazul fluorurilor.

La reducerea concentratelor fero-titanice în cuptor electric, fondantul optim este o combinaţie de 4—5% calcar şi 1—2% sodă.

M. M. Ciocieva, In. V. Brestkin, N. I. Nikitin: **Cu privire la metoda de fracţionare a celulozelor din lemn prin metoda cu azotat**

Autorii au urmărit să clarifice unele probleme metodice, legate de nitrarea, fracţionarea şi prelucrarea rezultatelor fracţionării nitrocelulozei din lemn. Se arată că celulozele din lemn pot fi nitrate avansat în următoarele condiţii: temperatura +6°C, modulul 1: 50, 1: 80, timpul de nitrare 3 şi 4 ore pentru celulozele albite şi respectiv nealbite. Substanţele răşinoase din celuloză nu au o influenţă apreciabilă asupra gradului mediu de polimerizare şi a rezultatelor fracţionării.

A. A. Beram, I. E. Flis: **Despre mecanismul şi cinetica de extracţie cu apă a catalizatorului complex din dispersiile de polietilenă**

În urma studierii procesului de extracţie cu apă a catalizatorului complex din dispersiile de polietilenă în benzină s-a stabilit că extracţia impurităţilor din polimer nu este nici o dată cantitativă. Apa extrage rapid şi complet catalizatorul din benzină, dar procesul este însoţit de hidroliză cu separarea unui precipitat.

Autorii atribuie structurii poroase a polimerului şi proceselor fizico-chimice din interiorul porilor rolul principal în inhibarea proceselor de extracţie.

G. G. Deviatîh, A. I. Odnosevţko, V. A. Umilin, V. V. Balabanov: **Purificarea sulfului de seleniu prin metoda rectificării**

Autorii au studiat rectificarea sulfului pentru purificarea sa avansată de seleniu într-o coloană cu umplutură. S-a constatat că capacitatea de fracţionare a coloanei creşte brusc o dată cu mărirea presiunii.

S-a obţinut un sulf cu un conţinut de seleniu de $\leqslant 1.10^{-4}\%$ în greutate.

Autorii au tras concluzia că coeficientul de separare în sistemul sulf-seleniu depinde foarte puţin de concentraţia soluţiilor cu un conţinut de seleniu sub 0,77%, ceea ce va permite micşorarea conţinutului de seleniu în sulf sub $1.10^{-5}\%$ în greutate.

R. V. Kucer, T. M. Iuşcenko: **Oxidarea în fază lichidă a *p*-diizopropilbenzenului în prezenţa sodei şi a stearatului de sodiu**

Autorii au studiat în mod sistematic acţiunea sodei şi a stearatului de sodiu asupra procesului de oxidare în fază lichidă a *p*-diizopropilbenzenului cu formarea mono- şi dihidroperoxizilor. Experienţele au arătat că prezenţa sodei în amestecul reactant duce la mărirea concentraţiei-limită a hidroperoxidului, iar prezenţa stearatului de sodiu provoacă creşterea vitezei de reacţie în perioada iniţială, fără a influenţa concentraţia hidroperoxidului. În prezenţa ambelor substanţe se realizează şi o creştere a randamentului de dihidroperoxid.

USPEHI HIMII 31, nr. 10, 1962

A. P. Tomilov: **Reducerea electrolitică a legăturilor acetilenice**

Reducerea electrochimică a legăturilor acetilenice constituie una dintre căile posibile de hidrogenare parţială sau totală a acestor legături. Autorul examinează posibilităţile de perspectivă ale electrolizei pentru realizarea reacţiilor de acest tip; el analizează mecanismul reacţiei, influenţa condiţiilor de electroliză şi influenţa structurii substanţei organice asupra procesului de reducere electrochimică. În încheiere se indică unele domenii de aplicare practică a acestei reacţii.

IZVESTIIA VUZ, HIMIIA I HIMICESKAIA TEHNOLOGHIIA 5, nr. 4, 1962

L. I. Filippova, V. P. Kuriţîna: **Separarea electrolitică a plumbului din electroliţi de cloruri**

S-a studiat influenţa condiţiilor de electroliză asupra separării catodice a plumbului din electroliţi de cloruri. S-a găsit că adaosurile cele mai bune, care permit obţinerea unor depozite compacte de plumb, sînt cele combinate pe bază de rezorcină + clei sau β-naftol + clei. Se recomandă conducerea electrolizei pînă la un grad de epuizare a băii de circa 2/3.

S. I. Spiridonova: **Despre sensibilitatea metodei de titrare fizică cu apă în funcţie de natura solventului indicatorului de turbidizare**

S-a studiat influenţa naturii solventului pentru indicatorul de turbidizare asupra sensibilităţii metodei de titrare fizică cu apă la cercetarea soluţiilor de electroliţi. S-a arătat că studiul comparativ al influenţei naturii solventului trebuie efectuat pe soluţii cu concentraţie optimă de indicator. În cazul utilizării izobutanolului ca indicator se recomandă înlocuirea alcoolului etilic ca solvent prin alcool izopropilic, acetonă sau dioxan.

A. D. Iakovlev, E. I. Kulcităite: **Despre întărirea răşinilor epoxidice moi cu copolimer metacrilic carboxilat în peliculă**

Autorii au experimentat copolimerul metacrilatului de *n*-butil cu acidul metacrilic ca agent de întărire a răşinilor epoxidice moi. S-au stabilit condiţiile de întărire, care asigură transformarea maximă a răşinilor în polimeri tridimensionali.

S-au determinat proprietăţile acoperirilor din răşini epoxidice, întărite cu copolimer metacrilic carboxilat. Aceste pelicule prezintă proprietăţi anticorosive satisfăcătoare.

IZVESTIIA VÎSŞIH UCEBNÎH ZAVEDENII, ŢVETNAIA METALURGHIIA nr. 4, 1962

A. D. Pogorelîi, N. M. Demido, N. N. Kuzneţov: **Unele legi ale leşierii continue**

S-au stabilit legile analitice ale leşierii continue în regim staţionar şi s-a elaborat o metodică de calcul pentru indicii de funcţionare în cazul leşierii într-o singură treaptă şi în mai multe trepte.

S-a demonstrat că în cazul rezolvării unei anumite probleme tehnologice într-o aparatură dată, productivitatea leşierii discontinue este mai ridicată decît a celei continue. Diferenţa dintre productivităţi se reduce prin mărirea numărului de trepte ale procesului continuu. Productivitatea mai scăzută observată în cazul proceselor continue este o consecinţă a egalizării compoziţiilor soluţiei de alimentare şi a pulpei în vasul de leşiere.

G. M. Voldman, A. Z. Zelikman: **Ecuaţie pentru calculul productivităţii unui strat fluidizat cu funcţionare continuă.**

S-a formulat o ecuaţie generală şi aproximativă pentru calculul productivităţii aparatelor în strat fluidizat cu funcţionare continuă în care intră ca mărimi determinate experimental variaţia indicelui reacţiei chimice a gazului cu particulele solide în funcţie de timp şi de coeficientul de difuziune.

ZAVODSKAIA LABORATORIIA nr. 8, 1961

V. P. Gladişev: **Determinarea directă a sulfaţilor cu ajutorul polarografiei oscilografice**

Aplicînd metodele polarografiei oscilografice în curent alternativ se poate face determinarea directă a sulfaţilor, folosind drept soluţie de fond acidul clorhidric 0,1 *n*.

S-a determinat în felul acesta o serie de sulfaţi din ape naturale şi din soluţii de săruri. La concentraţii de sulfaţi de $10^{-4}—10^{-3}$ mol/l eroarea determinării este de 7—8%.

I. I. Turian, V. F. Romanov: **Titrarea amperometrică a acetilenei şi cercetarea compoziţiei şi solubilităţii acetilurii de mercur**

Pentru titrarea amperometrică a acetilenei s-a folosit reacţia acetilenei cu azotat mercuros $Hg_2(NO_3)_2$ în mediu amoniacal. În aceste condiţii ia parte la reacţie un complex amoniacal al Hg^{2+} şi se formează un precipitat de compoziţia $Hg(C_2H)_2$. Sensibilitatea titrării amperometrice este de 0,01 moli C_2H_2. Eroarea relativă a determinării amperometrice este de 2—4%.

ŢVETNÎIE METALLÎ nr. 10, 1962

N. N. Müller, L. I. Sotnikova: **Studiul unor caracteristici ale catozilor de cupru depuşi în prezenţa diferitelor adaosuri superficial-active**

Cuprul catodic depus în prezenţa tioureei şi a cleiului de tîmplărie are suprafaţă netedă, structură microcristalină, greutate specifică ridicată, conţinut scăzut de inclu-

ziuni gazoase şi impurităţi. S-a constatat că greutatea specifică a cuprului electrolitic depinde direct de cantitatea incluziunilor gazoase. S-a elaborat o metodă simplă pentru determinarea greutăţii specifice, bazată pe cîntărirea unor epruvete de 150—200 g în aer şi în alcool.

T. H. Terekov, R. M. Poluleah: **Extragerea cobaltului din turtele de xantogenat de la uzinele de zinc**

S-a elaborat o schemă de extragere a cobaltului din turtele de xantogenat şi de obţinere a oxidului tehnic. Randamentul de extragere în probele mai mari era de 90,5%, pierderile tehnologice fiind de 1,3%. Schema prevede recuperarea xantogenatului de sodiu, care este un reactiv scump. Aplicînd schema propusă se realizează de asemenea, în afară de metalul de bază, o recuperare a cuprului, zincului şi cadmiului.

V. V. Kostelov, I. N. Grinevici: **Utilizarea păcurii în procedeul fuming**

S-a stabilit la scară industrială posibilitatea utilizării păcurii în procedeul fuming. În cazul prelucrării unor materii prime cu conţinut de staniu, cele mai bune rezultate se obţin la distilare cu păcură amestecată cu cărbune şi pirită (sulfurant). Prin utilizarea păcurii creşte productivitatea procedeului fuming cu 50%, micşorîndu-se simultan costul combustibilului convenţional cu 25%.

V. M. Soboleva, A. E. Lihtman: **Micrometalurgia aliajelor pentru aparatele cu semiconductoare**

Pentru obţinerea unei serii întregi de aliaje şi semiconductoare a devenit necesară elaborarea unei aparaturi speciale care să permită obţinerea acestor aliaje în cantităţi foarte mici (micrometalurgia). După o serie de experienţe, s-au confecţionat două tipuri de instalaţii de laborator destinate obţinerii unor granule cu diametrul de 50—500 μ şi a unei sîrme cu diametrul de 20—200 μ. S-au obţinut aliaje de tip In-Sb-Ga şi Bi-Sb-Ga şi sîrme Pb-Ag-Ga şi In-Sb-Ga.

CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 40, nr. 10, 1962

Această publicaţie, care apare sub conducerea unui comitet din Consiliul naţional de cercetări ştiinţifice şi industriale din Canada, cuprinde articole (în limba engleză sau franceză) cu rezultatele obţinute din cercetări originale.

Din domeniul radiochimiei, Chara Lifshitz arată în lucrarea: **« Efectele izotopice în soluţii neutre de H_2O-D_2O iradiate şi natura radicalului reducător »**.

Soluţii neutre de sodiu formate în amestecuri de H_2O-D_2O au fost iradiate cu raze X, sub 200 kV. S-au determinat efectul izotopic pentru deuteriu atomic şi dependenţa lui de concentraţia în deuteriu. S-a ajuns la concluzia că atomul de hidrogen nu poate rezulta dintr-o singură moleculă de apă. Se discută mecanismele posibile de formare a atomului de hidrogen. Posibilităţile ca atomii să reacţioneze fie ca H fie ca H_2O^- sînt privite în lumina mecanismelor propuse.

Din domeniul chimiei organice menţionăm lucrarea: **« Nitrarea şi reducerea unor azobenzeni şi azoxibenzeni substituiţi »**, de Ioginder Singh şi colaboratorii, care constituie, în parte, lucrarea de doctorat în chimie a primului autor.

Nitrarea unor azo- şi azoxibenzeni tetrasubstituiţi simetric, în diferite medii de titrare, dă în unele cazuri 4-nitroderivaţi; în alte cazuri, în condiţii mai energice, 4,4′-dinitroderivaţi. Anumiţi nitroazobenzeni au fost transformaţi în 4-nitroazo- şi 4,4′-dinitroazoxiderivaţi.

Prin reducerea în condiţii blînde din mononitroazo-, dinitroazo- şi azoxibenzen rezultă monoaminoazo-, diaminoazo- şi azoxiderivaţi, pe cînd agenţii reducători puternici transformă întreaga moleculă în 1,4-diaminobenzen.

B. E. Conway şi E. Gileadi, în continuarea cercetărilor lor asupra: **« Electrochimiei electrodului de oxid de nichel »**, se ocupă de cinetica electrochimică a potenţialelor reversibile, în funcţie de gradul lor de oxidare. Se subliniază că, în cazul electrodului de oxid de nichel, potenţialul reversibil al sistemului Ni^{II}-Ni^{III} este independent de gradul de oxidare a oxidului format în electrod, pe un domeniu larg de grade de oxidare. Proprietăţile electrodului sînt determinate după starea fazei de suprafaţă, care este complet încărcată atunci cînd oxidul format în electrod a fost încărcat 10% din capacitatea totală de încărcare.

Experienţe cu electrozi slabi încărcaţi au arătat că încărcarea oxidului nu trebuie să devină sensibilă decît atunci cînd electrodul este încărcat mai mult de 1,5%. Se discută diferitele reacţii electrochimice care se produc în timpul procesului de încărcare.

În articolul: **« Reacţii între ioni şi molecule ducînd la formarea aceluiaşi ion »**, A. G. Harrison şi J. M. S. Tait au studiat în spectrele de masă la înaltă presiune a ciclopropanului şapte dintre majoritatea ionilor secundari. Metoda a fost dezvoltată pentru studiul reacţiilor dintre ioni şi molecule; ea a permis să se dovedească că pentru formarea a patru dintre ionii secundari sînt necesare mai mult decît o singură reacţie. S-au măsurat potenţialele aparente la majoritatea ionilor primari în spectrul de masă al ciclopropanului.

Autorii L. H. Little şi C. H. Amberg au determinat **« Spectrele în infraroşu ale oxidului şi bioxidului de carbon adsorbite pe Cr_2O_3—Al_2O_3 şi pe Al_2O_3 »**.

O bandă de aproape 2 200 cm^{-1} formată de CO pe suprafeţele celor două preparate, la temperatura camerei, se datoreşte unei sorbţii slabe neactivate, la care contribuie însă componente activate mult mai puternic sorbite pe Cr_2O_3—Al_2O_3. S-a considerat că benzile obţinute în regiunea 1 200—1 800 cm^{-1} sînt cauzate de existenţa la suprafaţă a unor compuşi ce conţin grupa CO_2^-, deci în anumite cazuri apariţia benzilor la 1 750 şi 1 430 cm^{-1} ar putea indica formarea ionului carbonat.

Tot în domeniul spectroscopiei sînt publicate lucrările lui J. J. Norman **« Spectrele în infraroşu ale unor oxime complexe »**, ca şi cele ale lui W. F. Forbes **« Legătura de hidrogen intramoleculară şi interacţiunile sterice în *o*-nitrobenzaldehidă şi alţi compuşi similari »**.

De asemenea, sînt publicate lucrări asupra compuşilor organofosforici, studii asupra reacţiilor dintre radicali metil şi oxid de azot, cercetări cromatografice etc.

SUOMEN KEMISTILEHTI, 35, nr. 9, 1962

Revista finlandeză de chimie cuprinde în prima parte notată *A*, în 30 de pagini, lucrări redactate în limba finlandeză; în a doua parte, *B*, de 47 pagini, lucrări redactate în limbi străine. Această a doua parte cuprinde lucrări de chimie de diferite specialităţi, astfel:

În lucrarea semnată de Tapio Salo şi Kari Salminen: **« Asupra identificării unor coloranţi alimentari de sinteză admişi în Finlanda »**, se prezintă metodica analizei pentru diferiţi coloranţi alimentari de sinteză, care se bazează atît pe cromatografia pe peliculă subţire cu suprafaţă de celuloză, cît şi pe spectrometrie. Identificarea cromatografică se face prin măsurarea spectrului colorantului izolat în soluţie apoasă acidă sau bazică, în domeniul de undă de 320—700 mμ, în comparaţie cu spectrul corespunzător al coloranţilor admişi.

Olavi Erämetsä se ocupă cu **« Cercetări asupra alotropiei sulfului (VIII), respectiv preparării sulfului γ »**.

După cum se ştie, sulful γ rezultă prin îmbătrînirea sulfului roşu care se formează din reacţia polisulfurii de amoniu cu S_2Cl_2. Roentgenograma arată că constanta de reţea a sulfului γ este aproape identică cu aceea a clorurii de amoniu. Din acest motiv, precum şi datorită faptului că clorura de amoniu apare ca produs în timpul preparării sulfului γ, s-a emis părerea că acesta ar fi un amestec de sulf plastic şi clorură de amoniu.

Autorul articolului arată în lucrarea sa că diagrama sulfului γ aparţine unei modificaţii alotropice pure a sulfului, care nu are nimic comun cu clorura de amoniu.

Autorii Paavo Lumme şi Helvi Lumme, în **« Studii termogravimetrice VI »**, au cercetat cu ajutorul unei balanţe termice descompunerea termică a monohidraţilor de clorat şi bromat de bariu, a trihidratului de perclorat de bariu şi a monohidratului de iodat de cupru (II). Din termograme s-au calculat, în măsura posibilităţilor, ordinele de reacţie şi energiile de activare a reacţiilor de deshidratare şi descompunere. În încheierea articolului se discută rezultatele.

Juhani Munto publică **« Echilibrele hidroxid-alcoxid şi cineticele diferitelor tipuri de reacţii alcaline în amestecuri alcool-apă »**.

Se discută reacţiile în amestecuri alcool-apă ale mai multor combinaţii, ca: iodură de metil, iodură de etil, dinitrobenzeni, 2,4-dinitroclorbenzen, 2,4-dinitroanisol, 2,4-dinitrofenetol, etilenclorhidrină etc., cu ioni de alcoxid şi hidroxid.

Ţinînd seamă de echilibrul dintre ionii de hidroxid şi alcoxid, s-au calculat şi s-au reprezentat grafic constantele de viteze «reale» pentru unele dintre aceste reacţii. Pentru echilibrul $EtOH + OH^- \rightleftarrows EtO^- + H_2O$ în ames-

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

tecuri de alcool-apă, la 25°C, s-a obținut valoarea 0,66 pentru constanta concentrației de echilibru.

Considerăm, de asemenea, interesante lucrarea autorilor Jaakko Halmkoski și Matti Hyle despre **« Constanta de distribuție a unor compuși fenolici între un schimbător anionic și soluția apoasă de acid acetic și cromatografia lor de solubilizare »** și cercetările făcute de către Aarne Ekman asupra **« Solubilităților unor chelați metalici ai acidului 7-iodo-8-chinolinol-5-sulfonic în soluție apoasă »**.

Tenvo Nortia publică din domeniul **« complecșilor formați de perclorați de cobalt, nichel și cupru cu *N,N'*-dimetilformamidă »**.

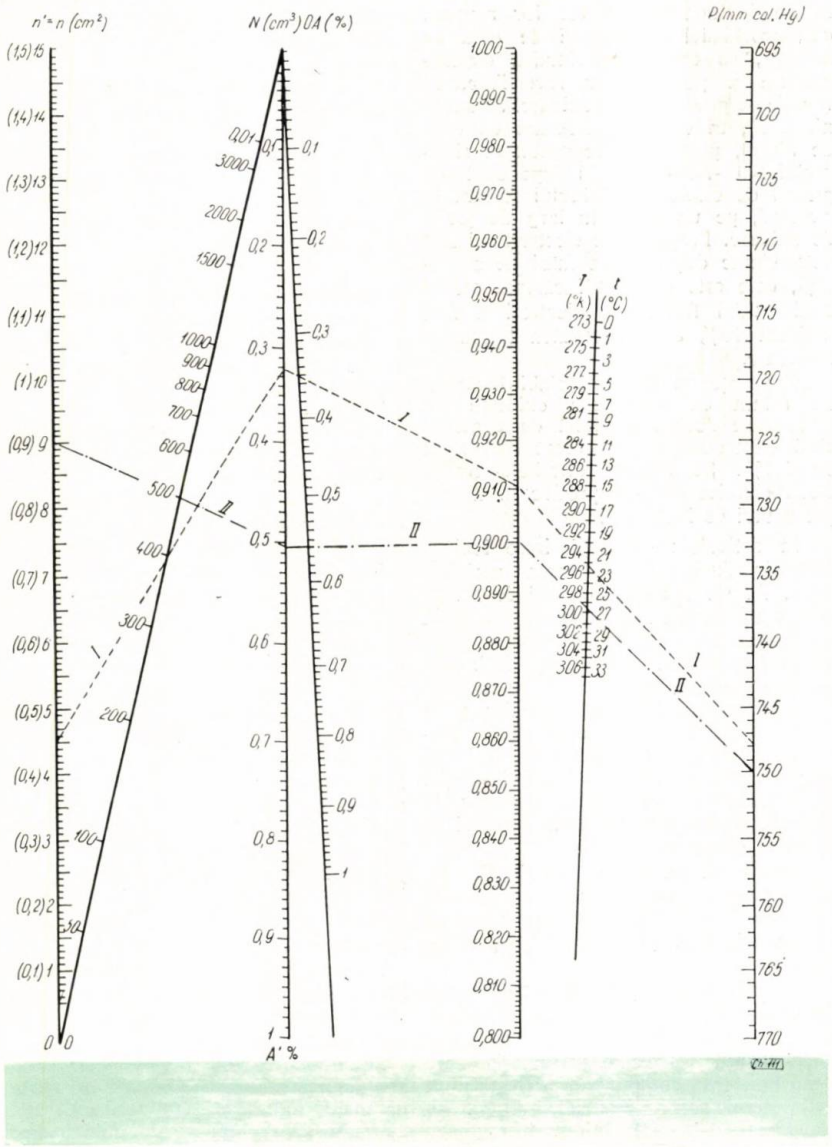
Jaakko Halmekoski publică **« Studiul spectrofotometric al formării chelaților de către 4-clorocatechină și molibden (VI) »**, iar Olavi Perilä se ocupă de **« Compoziția chimică a celulelor din lemn »**.

O. Frehden

Nomograma de calcul al concentrației urmelor de oxigen în gaze la dozarea după metoda cromoferimetrică

Formula de calcul care stă la baza nomogramei este:

$$\%O_2 = \frac{(n' - n) f. 0{,}4 \times 22{,}4}{32 \times N \times F},$$



în care:

n' sînt ml de soluție $n/20$ de Fe^{3+} folosiți la titrarea probei oarbe;

n — ml de soluție $n/20$ de Fe^{3+} folosiți la titrarea probei cu oxigen;

0,4 — echivalentul soluției de Fe^{3+} $n/20$ pentru oxigen: $1\ Fe = \frac{O}{2} = 8{,}1$ ml de soluție Fe^{3+} $n/20 = \frac{8}{20} = 0{,}4$;

22,4 — volumul molar în condiții normale de temperatură și presiune;

32 — greutatea moleculară a oxigenului;

N — volumul de gaz barbotat prin soluția cromoasă, ml;

F — factorul de corecție al volumului de gaz barbotat $= \frac{273\,P.V.}{760T} = \frac{273\,P.V.}{760\,(t + 273)}$;

P — presiunea atmosferică, mm col. Hg;

T și t — temperatura la care se execută analiza, °K sau °C.

Dăm două exemple pentru folosirea nomogramei:

Exemplul 1: Se barbotează 400 cm³ gaz de analizat în 10 ml soluție cromoasă (circa $n/20$), apoi se folosesc pentru titrare 20,5 ml soluție alaun feriamoniacal $n/20$. Pentru titrarea probei oarbe se folosesc 25 ml soluție alaun feriamoniacal $n/20$. Se citesc temperatura la care s-a executat analiza, 21,5°C = 294,5°K, și presiunea atmosferică, 748 mm col. Hg. Pe nomogramă se unește punctul $4{,}5 = 25 - 20{,}5 = n - n'$ de pe scala $n - n'$ cu punctul 400 de pe scala N și se notează punctul de intersecție pe scala A'. Se unește punctul 748 de pe scala P cu punctul 21,5 (294,5) de pe scala $t\,(T)$. Se citește pe scala F punctul 0,910.

Se unește punctul de pe scala A' cu punctul 0,910 de pe scala F și pe scala A se citește 0,35% conținutul în oxigen al gazului de analizat.

Exemplul 2: Pentru acest exemplu se folosesc valorile de pe scala $n' - n$, A' și A înscrise în paranteză. Se barbotează 500 cm³ gaz de analizat prin soluția cromoasă. Se folosesc pentru titrarea probei oarbe 25 ml soluție de alaun feriamoniacal $n/20$, și pentru titrarea probei de analizat 24,1 ml soluție de alaun feriamoniacal $n/20$.

Se citesc temperatura $t\,(T) = 26°C$ (299°K) și presiunea atmosferică = 750 mm col. Hg.

Unind punctele de pe scalele respective, ca în exemplul 1, se obține pe scala (A) $\%O_2 = 0{,}035\%$.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de Centrul de documentare al Industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei—Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 13.52.23—Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 56011759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

MUSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

HP
FABRICA DE HIRTIE
PETREȘTI

produce
și
livrează

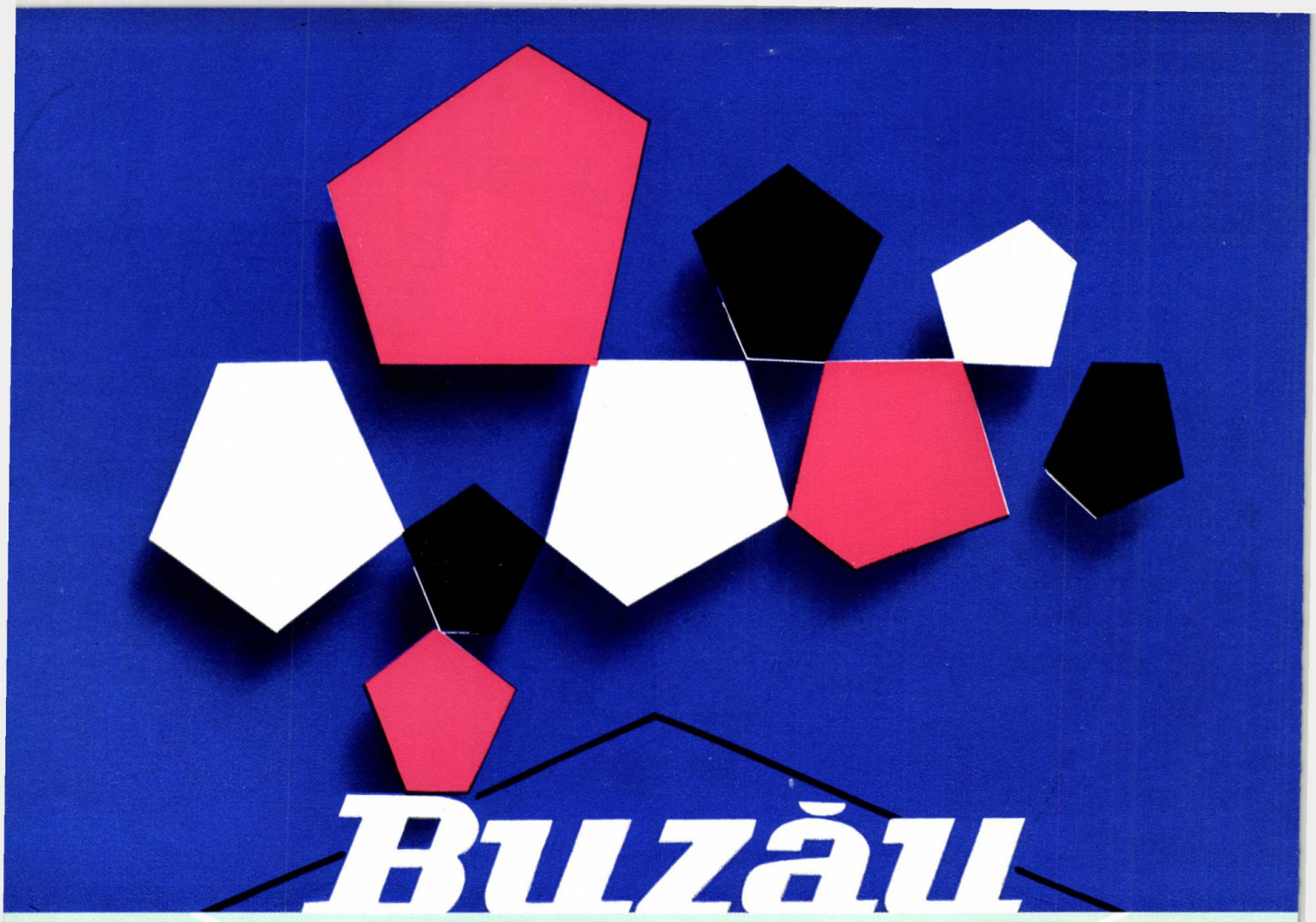
CAIETE DE 200 FILE
CU COPERȚI DIN PCV.
CAIETE ȘCOLARE
SPECIALE.
BLOCNOTES CU MAPĂ
DIN PCV.

CAIETE ȘCOLARE: LINIATE. PENTRU NOTE MUZICALE
ȘI PENTRU DESEN.
BLOCURI DE DIFERITE FORME PENTRU CORESPONDENȚĂ.
MAPE DE CORESPONDENȚĂ ÎMBRĂCATE ÎN PCV.
CARNEȚELE DIFERITE CU MAPE DIN PCV.

PORTNOTES CU MAPĂ DIN PCV.
HÎRTIE DE SCRIS SPECIALĂ ȘI DE CONCEPT
HÎRTIE PENTRU DESEN TIP B
HÎRTIE PENTRU TIPARE.

Fabrica de Hîrtie Mai

HP
PETREȘTI



Buzău

FABRICA DE MASE PLASTICE

FABRICĂ ÎN MOD CURENT:

I. MATERIALE DE PROTECȚIE

MĂȘTI CONTRA GAZELOR TOXICE INDUSTRIALE ● MĂȘTI IZOLANTE ● MĂȘTI CONTRA PRAFULUI INDUSTRIAL ● MĂȘTI PENTRU SUDORI ● CĂȘTI DE PROTECȚIE PENTRU MINERI, SILVICULTORI, MOTOCICLIȘTI

II. PRODUSE DIN CAUCIUC

ANVELOPE AUTO REȘAPATE ● GARNITURI DIFERITE PENTRU AUTOVEHICULE ● GARNITURI PENTRU APARATE INDUSTRIALE REZISTENTE LA ULEIURI ȘI PRODUSE PETROLIERE

III. SPUME MOI ȘI DURE DIN POLICLORURĂ DE VINIL PENTRU

IZOLAȚII FONICE ȘI TERMICE ● TAPIȚERIE ● FLOTORI PENTRU INDUSTRIA PESCUITULUI ETC.

IV. PIESE DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE (BACHELITĂ ȘI AMINOPLAST) PENTRU

INDUSTRIA CONSTRUCTOARE DE MAȘINI ● INDUSTRIA ELECTROTEHNICĂ ● INDUSTRIA TEXTILĂ ● ARMĂTURI SANITARE

V. AMBALAJE

A. DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE PENTRU MEDICAMENTE, PRODUSE CHIMICE, PRODUSE ALIMENTARE ● *B.* DIN MATERIALE PLASTICE TERMOPLASTE (PCV. ÎN DIFERITE CULORI) PENTRU PRODUSE ALIMENTARE, ZAHAROASE, LACTATE, ETC.

Uzinele chimice

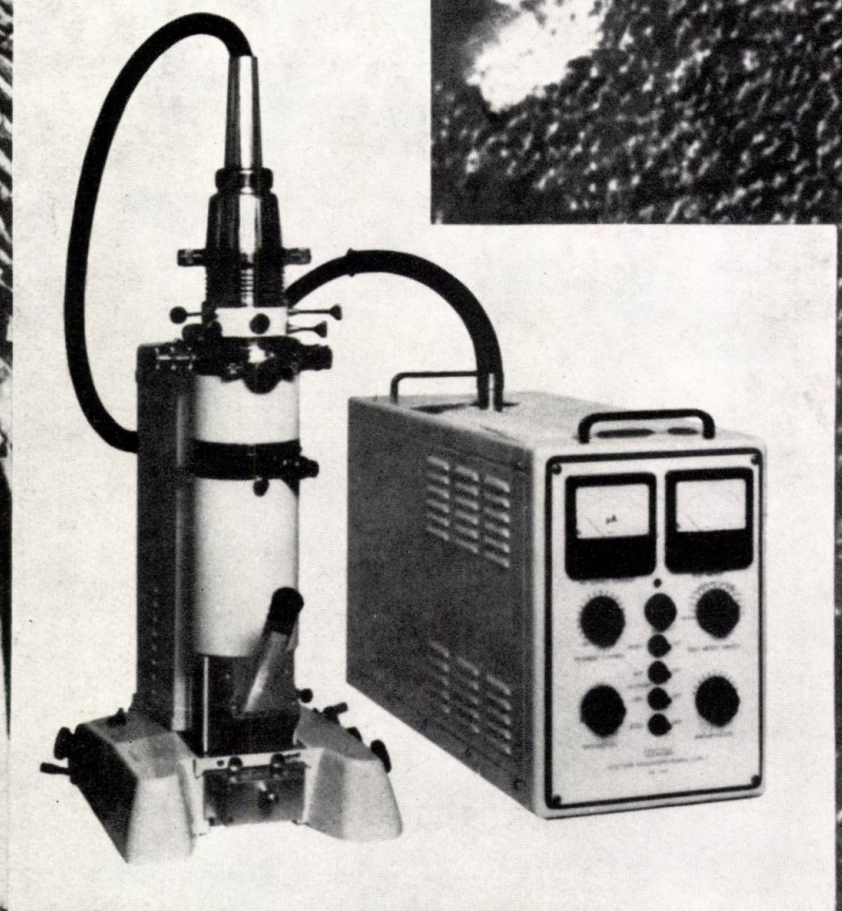
- SĂRURI SODICE • SĂRURI MERCURICE
  SĂRURI GALVANICE
- SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
  SĂRURI DE BARIU
- INSECTICIDE PRAFURI
  INSECTICIDE LICHIDE
- INSECTICIDE FUNGICIDE
  RATICIDE
- INGRĂŞĂMINTE MIXTE
- ARGON
  PENTRU CORPURI DE ILUMINAT PURITATE 98%
  PENTRU SUDURĂ IN ATMOSFERĂ INERTĂ
  PURITATE 99,2%
- IERBICID
  2,4—D
  IERBICID SELECTIV PENTRU PĂIOASE, PORUMB ŞI UNELE LEGUME ✧ STIMULATOR ÎN CULTURA TOMATELOR

MAI

BUCUREŞTI
Bd. Ion Şulea nr. 246 bis
Telefon 21.20.80

TESLA

Microscopul electronic TESLA BS-242-A garantează un succes deplin în laboratoarele de cercetări științifice



Microscopul electronic TESLA BS-242-A permite obținerea unor fotografii perfecte ale preparatelor

Microscopul electronic TESLA BS-242-A un aparat indispensabil în laboratoarele moderne, care asigură succesul cercetărilor în domeniul biologiei, chimiei și metalurgiei

Livrat de

KOVO-PRAGA-Cehoslovacia

Viscoza

produce

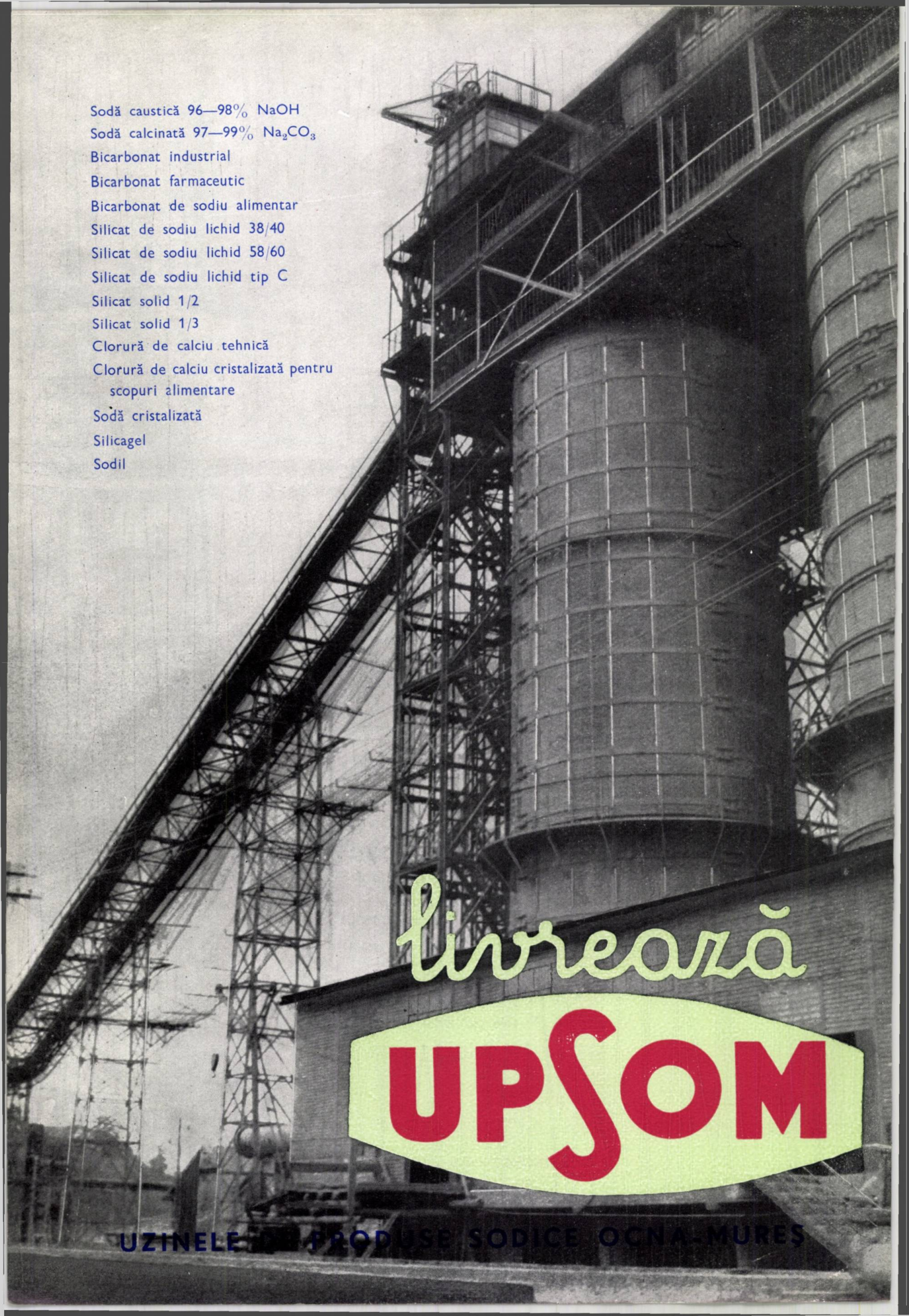
Fire de mătase artificială după procedeul viscoză.

Caracteristici:

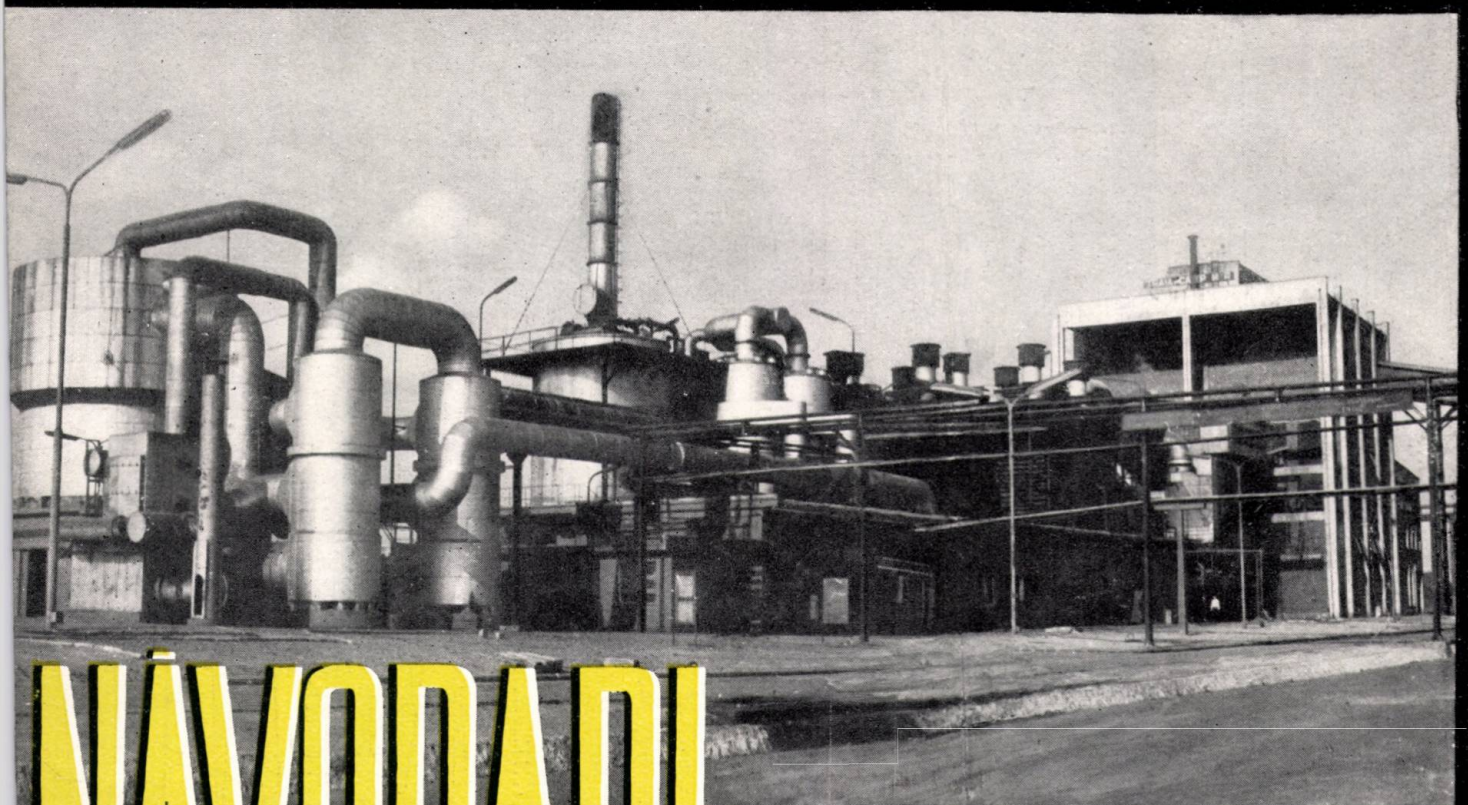
Denier (Tex)	100 (11)
	115 (13)
	150 (17)
	200 (22)
	300 (24)

Producţia de fire mătase viscoză satisface cerinţele industriei textile.

ÎNTREPRINDEREA „VISCOZA" — LUPENI
Fabrică de fire artificiale


Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 97—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu tehnică
Clorură de calciu cristalizată pentru scopuri alimentare
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM
UZINELE DE PRODUSE SODICE OCNA-MUREȘ

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



NĂVODARI

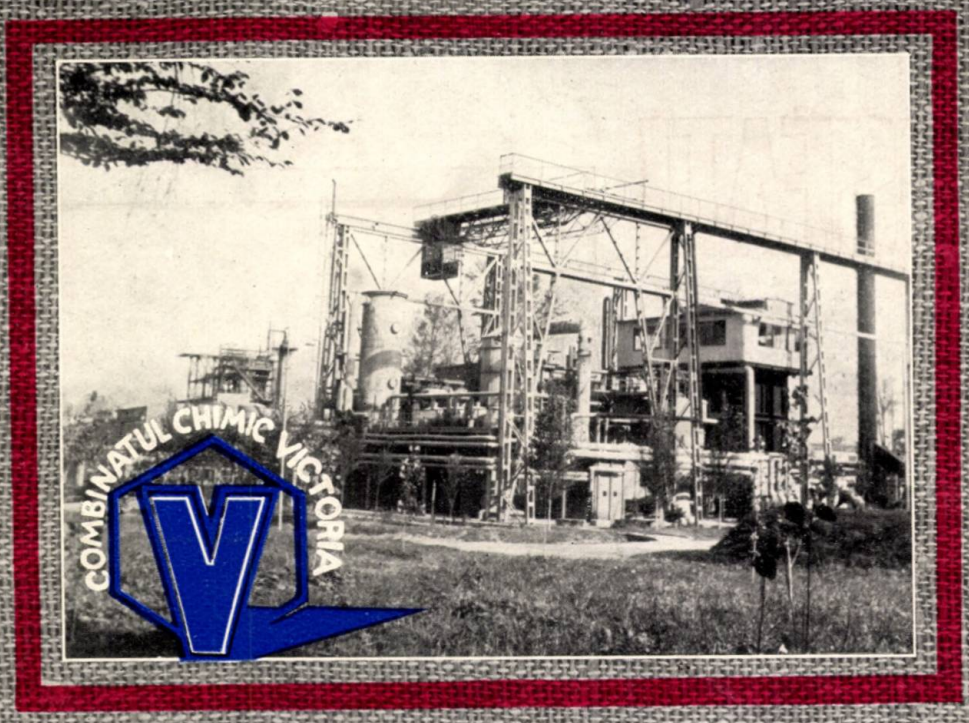
produce

Pentru AGRICULTURĂ

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat

Pentru INDUSTRIE

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

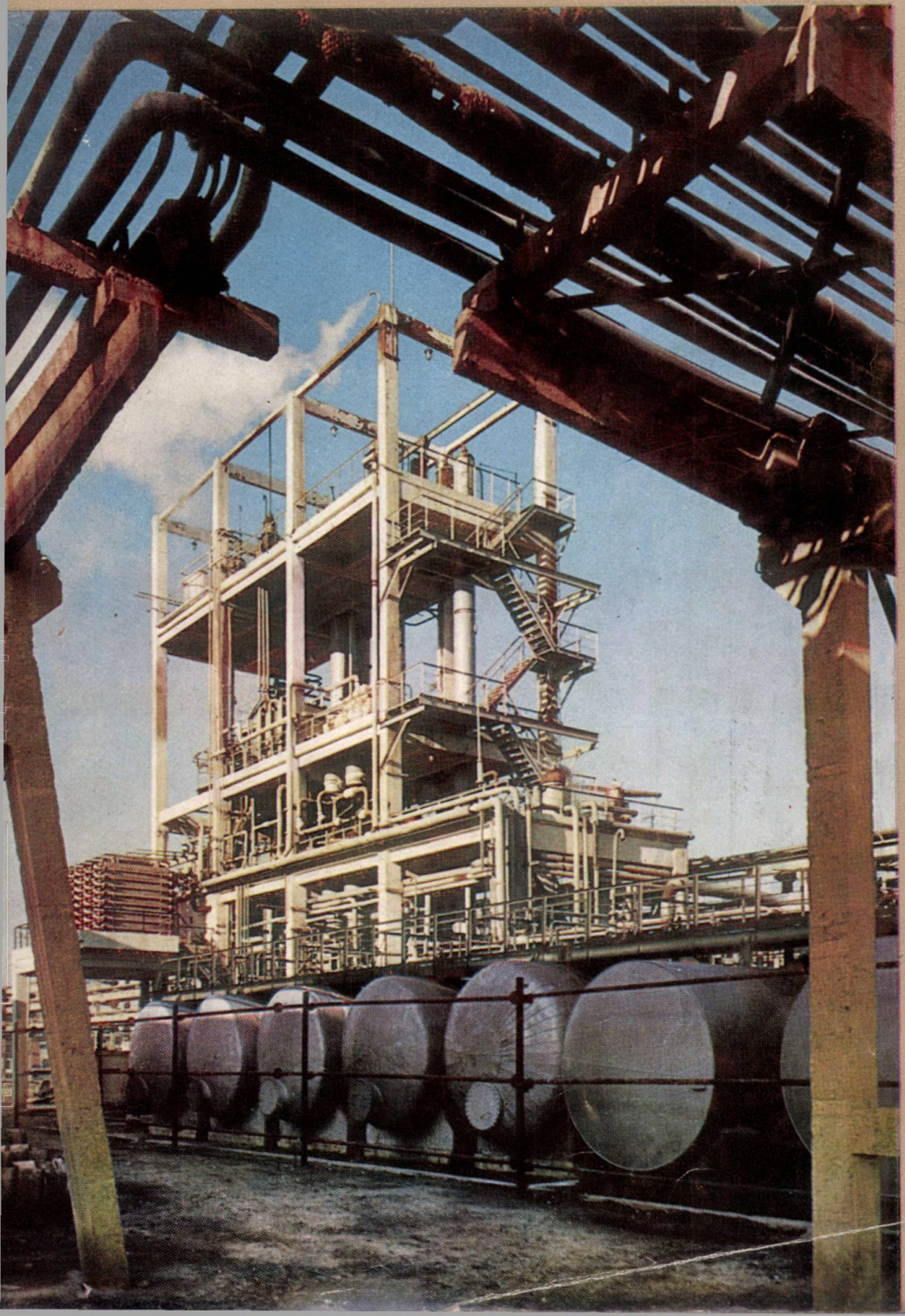
LIVREAZĂ:

Amoniac și produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic și de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic și fotografic • Rășini ureo- și melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Nitroceluloză pentru industria de lacuri • Ampora — izolant termic și fonic • Victoria CS-1 — schimbători de ioni pentru dedurizarea apei • Sulfat de hidrazină și hidrat de hidrazină • Ditolilmetan — agent transportor de căldură • Oxigen.

E 1146

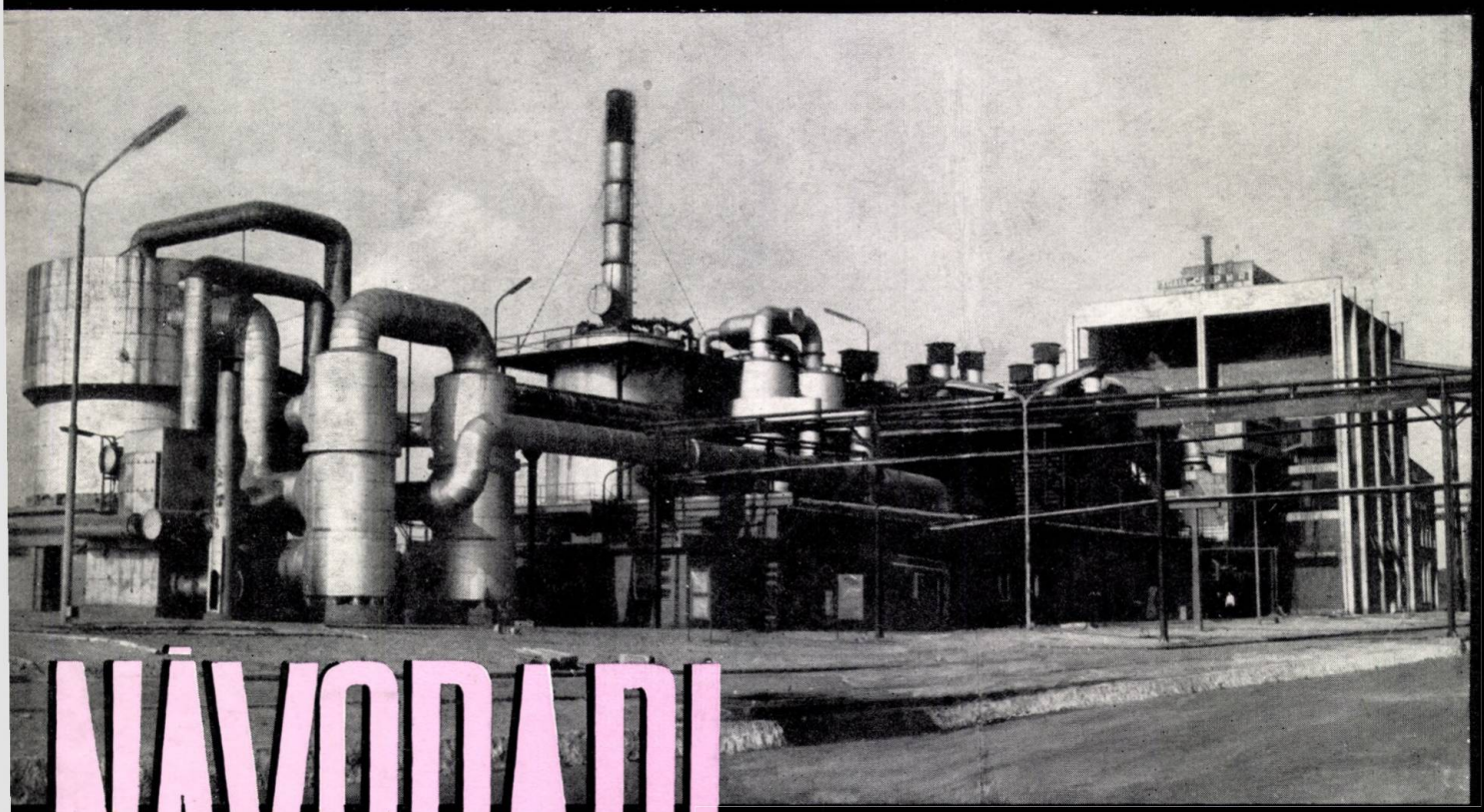
REVISTA DE CHIMIE

București, aprilie 1963, vol. 14, p. 187 – 250



4

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



NĂVODARI

produce

Pentru AGRICULTURĂ

- Superfosfat simplu
- Superfosfat granulat

Pentru INDUSTRIE

- Acid sulfuric
- Sulfit de sodiu
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluorosilicat de sodiu
- Utilaj chimic

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

G. GRUDER, I. NICU și C. RĂDUCANU	187–192	Studii asupra obținerii bioxidului de titan — pigment de tip anatas și rutil
ȘT. N. DUMITRESCU și A. M. GÎRLEANU	193–196	Contribuții la fabricarea materialelor buretoase din policlorură de vinil
S. HORUN și FR. NAN	197–201	Noi prafuri de presare fenoplaste de uz special în R.P.R.
O. LEOVEANU, N. ZAHARIA, V. PILEA și A. MOSSANG	202–207	Medicamente cu acțiune prelungită (comprimate)
I. STĂNCIOIU și GH. IANCULESCU	208–213	Conducerea centralizată a proceselor chimice de fabricație. Camere de comandă
L. KNALL și H. CABAN	214–221	Membrane de siguranță. Domeniul de utilizare și dimensionarea lor
LABORATOR		
F. BRODMAN, C. STULEANU, B. IACOB și V. PAUL	222–223	Coloranți antrachinon-carbazolici. Aplicarea metodei cromatografice pe hîrtie la reacția de antrimidizare
GH. VĂSARU	223–228	Metoda de separare a izotopilor stabili. I. Caracteristicile instalațiilor de separare. Terminologie
* * *	228–230	Chimia, tehnologia și utilizarea compușilor ftalocianinici
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER		
G. CRISTEA	231–233	Legarea instalațiilor tehnologice (aparate și conducte) la pămînt, pentru protejarea contra descărcărilor de electricitate statică
PROTECȚIA MUNCII		
P. PODJEVIN	233–234	Măsuri de protecția muncii la recipientele stabile sub presiune
SCURTE COMUNICĂRI		
R. VASILIEV și A. COSMIN	235	Dozarea nitritometrică a clorhidratului de procaină din produsul « Procafin » în prezența unui indicator intern
H. BERAL și T. CONSTANTINESCU	235–236	Dozarea *p*-oxipropiofenonei din comprimatele de Frenantol H-365
R. VASILIEV și V. SCÎNTEIE-PAZARINA	236–237	Dozarea spectrofotometrică a synopenului
CRONICĂ		
	237–238	
DOCUMENTARE		
	239–242	
INFORMAȚII ECONOMICE		
	242–243	
RECENZII		
	243—245	

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuș,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic — Borzești, secția monoclorbenzen

INDUSTRIALEXPORT

UNION TRADE STATE COMPANY

BUCHAREST ROMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC

B u c h a r e s t

R U M A N I A

2, Gabriel Péri Street

Telex: 224 ✦ Telephone: 116

For the setting up of Chemical and Petrochemical Factories

- secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
- draws up any designs required;
- ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

Pour la construction de FABRIQUES CHIMIQUES et PÉTROCHIMIQUES

- grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
- élabore les projets nécessaires;
- assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

Г. Грудер, И. Нику и К. Рэдукану: **Исследования в области получения титановых белил анатасового и рутилового типа.**

Исследовалось получение титановых белил анатасового и рутилового типа; сырьем служили румынские ильменитовые концентраты, содержащие 38 и 44% TiO_2. Разложение ильменита проводили концентрированной серной кислотой; выходы реакции разложения составляли 86—91,6%. Гидролиз проводили с применением зародышей. Получение пигментных свойств обуславливалось добавками и изменением режима прокаливания. Полученные анатасовые и рутиловые титановые белила обладают хорошими характеристиками.

Rev. Chim. 14, 4, p. 187
Д.К. 661.882.2:546.824

Ш. Н. Думитреску и А. М. Гырляну: **К вопросу производства губчатых материалов из полихлорвинила.**

В статье проверяются и подтверждаются данные из литературы по производству губчатых материалов из полихлорвинила, причем отмечается возможность внедрения производства этих продуктов в нашей стране.

В отношении механических характеристик и внешнего вида изделия полученные в результате применения описанной технологии находятся на уровне аналогичных импортируемых изделий.

Rev. Chim. 14, 4, p. 193
Д.К. 678.743

С. Хорун и Ф. Нан: **Новые фенопластовые пресспорошки со специальным назначением в РНР.**

В статье рассматриваются фенопластовые пресспорошки для изделий специального назначения, применяемых в электротехническом оборудовании и устойчивых в условиях тропического климата.

Пресспорошок для электротехнических изделий был произведен из фенолформальдегидной смолы новолачного типа с заполнителем из слюдяного порошка, из которого удалено железо. Описывается техническая характеристика.

При испытании пресспорошков, предназначенных для тропического климата, особое внимание уделялось как сопротивлению на действие микроорганизмов — плесени, так и поддержанию физико-механических и электрических характеристик на наиболее высоком уровне, при работе изделий в условиях тропического климата.

Rev. Chim. 14, 4, p. 197
Д.К. 678.632

О. Леовяну, Н. Захария, В. Пиля и А. Моссанг: **Лекарственные вещества продолжительного действия (таблетки).**

После обзора различных форм таблеток продолжительного действия средств вызывающих запаздывающее действие и методов приготовления, авторы освещают результаты экспериментальных исследований по получению таблеток фенилэтилбарбитуровой кислоты продолжительного действия.

С этой целью, в качестве агентов вызывающих запаздывание, они используют стеариновую кислоту, цел-

Содержание

Г. Грудер, И. Нику и К. Рэдукану, Исследования в области получения титановых белил анатасового и рутилового типа. 187
Ш. Н. Думитреску и А. М. Гырляну, К вопросу производства губчатых материалов из полихлорвинила. 193
С. Хорун и Ф. Нан, Новые фенопластовые пресспорошки со специальным назначением в РНР. 197
О. Леовяну, Н. Захария, В. Пиля и А. Моссанг, Лекарственные вещества продолжительного действия (таблетки). 202
И. Стэнчою и Г. Янкулеску, Централизованное управление химическими процессами производства. Камеры управления. 208
Л. Кналл и Х. Кабан, Предохранительные мембраны. Область применения и расчет. 214

ЛАБОРАТОРИЯ

Ф. Бродман, К. Стуляну, Б. Якоб и В. Паул, Антрахинон-карбазоловые красители. Применение хроматографии на бумаге при реакции антримидирования. 222
Г. Вэсару, Методы разделения устойчивых изотопов. I. Характеристики разделительных установок. Терминология. 223
х х х, Химия, технология и применение фталоцианиновых соединений. 228

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Г. Кристя, Заземление технологических установок (аппаратов и трубопроводов) для защиты против разрядов статического электричества. 231

ОХРАНА ТРУДА

П. Поджевин, Меры по охране труда на неподвижных емкостях под давлением. 233

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Васильев и А. Космин, Нитритометрическое определение хлоргидрата прокаина в препарате «прокафин», в присутствии внутреннего индикатора. 235
Х. Берал и Т. Константинеску, Определение п-оксипропиофенона в таблетках френантола Н-365. 235
Р. Васильев и В. Скынтее-Пазарина, Спектрофотометрическое определение синопена. 236

ХРОНИКА 237
ДОКУМЕНТАЦИЯ 239
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 242
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 243

люлозный ацетофталат и воск, применив при приготовлении этих таблеток принцип лежащий в основе изготовления таблеток с запаздывающим эффектом.

Rev. Chim. 14, 4, p. 202
Д.К. 615.523:547.854.5

И. Стэнчою и Г. Янкулеску: **Централизованное управление химическими процессами производства. Камеры управления.**

В работе показано значение пультов управления для химических промышленных установок. Показано размещение пульта управления и его оснащение необходимыми приборами для обеспечения оптимального управления соответствующим технологическим процессом. Вместе с тем рекомендуется соблюдение конструктивных размеров в целях удовлетворения технических, а также психологических требований, касающихся персонала обслуживающего эти пульты управления.

Rev. Chim. 14, 4, p. 208
Д.К. 66.013.5:66.012.1

Л. Кналл и Х. Кабан: **Предохранительные мембраны. Область применения и расчет.**

Предохранительные мембраны представляют собой приспособления используемые для защиты оборудования в случае быстрого и непредвиденного повышения давлений, — случай, в котором не могут быть применены предохранительные клапаны. В настоящей работе показаны область применения предохранительных мембран, наиболее часто применяемые конструктивные решения, обычно используемые материалы для их изготовления, а также их технологический и механический расчет.

Rev. de chim. 14, 4, p. 214
Д.К. 681.178.

Ф. Бродман, К. Стуляну, Б. Якоб и В. Паул: **Антрахинон-карбазоловые красители. Применение хроматографии на бумаге при реакции антримидирования.**

Описывается применение хроматографического метода на бумаге в фазе антримидирования при синтезе ряда антрахинон-карбазоловых красителей.

С помощью этого метода проводится аналитическое изучение антримидной конденсации, благодаря чему можно точно установить продолжительность реакции и произвести количественную оценку антримида посредством выявления компонентов реакции и возможных побочных продуктов.

Rev. Chim. 14, 4, p. 222
Д.К. 668.812.53:545.844

Г. Вэсару: **Методы разделения устойчивых изотопов. I. Характеристики разделительных установок. Терминология.**

Приводится ряд понятий обычно применяемых в теории разделения изотопов; последовательно определяются: элемент разделения, этаж, ступень, идеальная ступень, коэффициент разделения и пр. Выводятся уравнения для минимального числа этажей, флегмовое число и др. и вводятся понятия: способность разделения, потенциал разделения и операция разделения.

Rev. Chim. 14, 4, p. 223
Д.К. 539.155.2:539.167.3

Г. Кристя: **Заземление технологических установок (аппаратов и трубопроводов) для защиты против разрядов статического электричества.**

Описывается техника заземления установок на химических заводах, причем даются общие указания о способе осуществления подобной установки.

Rev. Chim. 14, 4, p. 231
Д.К. 66.013.5:621.3.014.7

П. Васильев и А. Космин: **Нитритометрическое определение хлоргидрата прокаина в препарате «прокафин», в присутствии внутреннего индикатора.**

Раствор «прокафина» содержит прокаин, кофеин и бензоат натрия, пиросульфит натрия и бензойную кислоту. Сульфит (интерферирующий определение) осаждается нитратом свинца. В фильтрате титруется нитритометрически прокаин в присутствии бромистого калия и внутреннего показателя оранж IV или метанила желтого. При разработке метода был учтен порядок образования сульфита, бензоата и фторида свинца.

Rev. Chim. 14, 4, p. 235
Д.К. 615.78:547.583.5:547.857.4

Х. Берал и Т. Константинеску: **Определение п-оксипропиофенона в таблетках френантола Н-365.**

В настоящей работе авторы разработали бромометрический способ определения п-оксипропиофенона в таблетках френантола. Метод отличается точностью, простотой и несложным воспроизведением. Наличие вяжущих веществ в таблетках не препятствует нормальному осуществлению метода.

Полученные результаты соответствуют пределам 0,2407±0,0027 г/табл., для таблеток по 0,25 г п-оксипропиофенона.

Rev. Chim. 14, 4, p. 235
Д.К. 547.572.1:545.222

Р. Васильев и В. Скынтейе-Пазарина: **Спектрофотометрическое определение синопена.**

Авторы разработали метод спектрофотометрического определения синопена (хлоргидрат N-диметиламиноэтил-N-п-хлорбензил-аминопиридин), применив его для таблеток и растворов для впрыскивания. Резорбционная спектральная кривая характеризуется двумя максимумами: $\lambda = 306$ мμ $E^{1\%}_{1см} = 135(\pm 2\%)$; $\lambda = 245$ мμ $E^{1\%}_{2см} = 500$ ($\pm 3\%$) и одним минимумом $\lambda = 274$ мμ. Соответствие закону Ламбер—Беера и точность метода были установлены с помощью регрессивного и коррелятивного анализа.

Rev. Chim. 14, 4, p. 236
Д К. 615.7:547.822.7:54.822.

G. Gruder, I. Nicu and C. Răducanu: **Studies concerning the obtention of titanium dioxide pigment of the anatase and rutile type.**

The obtention was studied of TiO_2 pigment of the anatase and rutile type, starting from indigenous ilmenitic concentrates containing 38–40% TiO_2. Disaggregation yields of 86–91,6% were obtained by disagreggating the ilmenite with concentrated H_2SO_4. The hydrolisis was carried out with germination solutions. The obtention of pigment qualities was achieved by means of conditioning additions and by varying the calcination regime. Pigment samples of the anatase and rutile type showing good characteristics have been obtained.

Rev. Chim. 14, 4, p. 187
D.C. 661.882.2:546.824

St. N. Dumitrescu and A. M. Gîrleanu: **A contribution to the manufacture of spongious materials from vinyl polychloride.**

Some literature data concerning the manufacture of spongious materials from vinyl polychloride have been checked and confirmed in this work emphasizing the possibility of producing such products in our country.

From the viewpoint of mechanical characteristics and external aspect, the products obtained by using the technology described are comparable to similar goods imported from other countries.

Rev. Chim. 14, 4, p. 193
D.C. 678.743

S. Horun and Fr. Nan: **New phenoplaste pressing dusts of special use in the R.P.R.**

This paper refers to phenoplaste pressing dusts of special use: electrotechnical and resistant under tropical climatic conditions.

The pressing dust of electrotechnical use has been manufactured from the phenol-formaldehyde resin of the nevolac type with addition of defferized mica. Its technical peculiarities are described. The aspects followed on testing the pressing dusts of tropical use were the resistance to the action of microorganisms and mould and the persistance of physical, mechanical and electric characteristics at the highest level possible under tropical climatic conditions.

The caracteristics obtained in the acclimation rooms before and after conditioning are presented in tabular and diagrammatic form.

Rev. Chim. 14, 4, p. 197
D.C. 678.632

O. Leoveanu, N. Zaharia, V. Pilea and A. Mossang: **Long-acting drugs (tablets).**

After reviewing the different types of long-acting tablets, retardative means and preparation methods, the authors present the results of their experimental researches meant to obtain pheniletylbarbituric acid tablets with prolonged action.

The stearic acid, cellulose and wax acetophtalate have been used as retardative

Contents

G. GRUDER, I. NICU and C. RĂDUCANU, Studies concerning the obtention of titanium dioxidepigment of the anatase and rutile type 187

ST. N. DUMITRESCU and A. M. GÎRLEANU, A contribution to the manufacture of spongious materials from vinyl polychloride 193

S. HORUN and FR. NAN, New phenoplaste pressing dusts of special use in the R.P.R. 197

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA, V. PILEA and A. MOSSANG, Long-acting drugs (tablets) 202

I. STĂNCIOIU and GH. IANCULESCU, The centralized guidance of chemical manufacturing processes. Control rooms 208

L. KNALL and H. CABAN, Safety membranes. Utilization field and size determination 214

LABORATORY

F. BRODMAN, C. STULEANU, B. IACOB and V. PAUL, Anthraquinone-carbazolic dyestuffs. The application of paper chromatography to the antrimidization reaction 222

GH. VĂSARU, Some methods of separating the stable isotopes. I. The characteristics of separation installations. Terminology 228

***, The chemistry, technology and utilization of phtalocyanic compounds 231

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

G. CRISTEA, Earth connecting of technological equipment (apparatus and conduits) to protect it against static electricity discharges 233

LABOUR PROTECTION

P. PODJEVIN, Labour protection measures in stable recipients under pressure..... 235

BRIEF REPORTS

R. VASILIEV and A. COSMIN, The nitritometric determination of procain hydrochloride in the «Procafin» product, in the presence of an internal indicator..... 235

H. BERAL and T. CONSTANTINESCU, Determination of *p*-oxypropiophenone in the H-365 phrenanthol tablets 236

R. VASILIEV and V. SCÎNTEIE-PAZARINA, The spectrophotometric determination of synopen

CHRONICLE 237

DOCUMENTATION..... 239

ECONOMIC NEWS..... 242

REVIEWS 243

agents and the manufacture of these tablets was based on the principle applied to retardative tablets.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 202
D.C. 615.523:547.854.5

I. Stăncioiu and Gh. Iancu-lescu: **The centralized guidance of chemical manufacturing processes. Control rooms.**

The importance is stressed of control rooms within the framework of industrial chemical installations. Their location as well as the elements required for the optimum direction of the technological process involved are described. The constructive dimensions should be observed to meet any technical requirements and some psychological factors concerning the operators should be taken into consideration.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 208
D.C. 66.013.5:66.012.1

L. Knall and H. Caban: **Safety membranes. Application fields and size determination.**

Safety membranes are used to protect the equipment against sudden and rapid pressure rises, when safety valves cannot be used. The problems discussed in this paper include the potential uses of safety membranes, materials currently used to produce them and the determination of their dimensions from the technological and mechanical viewpoints.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 214
D.C. 681.178

F. Brodman, C. Stuleanu, B. Iacob and V. Paul: **Anthraquinone-carbazolic dyestuffs. The application of paper chromatography to the antrimidization reaction.**

The application of the paper chromatographic method to the antrimidization stage within the synthesis of some anthraquinone-carbazolic dyestuffs is described.

The antrimidic condensation may be followed by this method. The duration of the reaction and the qualitative evaluation of antrimide may be precisely estabished by disclosing the components of the reaction and eventual secondary products.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 222
D.C. 668.812.53:545.844

Gh. Văsaru: **Some methods of separating the stable isotopes. I. The characteristics of separation installations. Terminology.**

A series of notions currently used in the isotope separation theory are being introduced. The author successively defines several notions such as: separation element, stage, cascade, ideal cascade, separation coefficient etc. Equations are deduced for the minimum number of stages, the reflux etc. and notions including the separation power, the separation potential and the separation operation are being introduced.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 223
D.C. 539.155.2:539.167.3

G. Cristea: **Earth connecting of technological equipment (apparatus and conduits) to protect it against static electricity discharges.**

The author describes the earth connecting of technological equipment in chemical factories including some general indications concerning the way of performing this operation.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 231
D.C. 66.013.5:621.3.014.7

R. Vasiliev and A. Cosmin: **The nitritometric determination of procain hydrochloride in the « Procafin » product, in the presence of an internal indicator.**

The "Procafin" solution contains procain, caffeine and sodium benzoate, sodium pyrosulphite and benzoic acid. The sulphite (which interferes the determination) precipitates with lead nitrate.

The procain is nitritometrically titrated in the philtrate in the presence of potassium bromide and internal indicators such as orange IV or methanil yellow. On establishing the method the successive formation of sulphite, benzoate and lead chloride was taken into consideration.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 235
D.C. 615.78:547.583.5:547.857.4

H. Beral and T. Constantinescu: **Determination of *p*-oxypropiophenone in the H-365 phrenanthol tablets.**

This paper describes a bromometric method worked out by the authors for the determination of *p*-oxypropiophenone. in phrenanthol tablets. The method is accurate, simple and easily reproductible. The presence of the excipients in the tablets does not hinder the good development of the method.

The results obtained range between 0,2407 ± 0,0027 g/tablet, for tablets containing 0,25 g *p*-oxypropiophenone.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 235
D.C. 547.572.1:545.222

R. Vasiliev and V. Scînteie-Pazarina: **The spectrophotometric determination of synopen.**

The authors worked out a spectrophotometric determination method in U. V. of synopen (chlorhydrate of *N*-dimethylaminoaethyl-*N*-*p*-chlorbenzyl-aminopyridin and applied it to tablets and injectable solutions. The spectral resorption curve presents two maximum values: $\lambda = 306$ mμ $E^{1\%}_{1cm} = 135$ (± 2%); $\lambda = 245$ mμ $E^{1\%}_{1cm} = 500$ (± 3%) and a minimum of $\lambda = 274$ mμ. The observance of the Lambert-Beer law and the accuracy of the method have been deduced by the regression and dyeing analysis.

Rev. Chim. **14**, 4, p. 236
D.C. 615.7:547.822.7:545.822.

Sommaire

G. GRUDER, I. NICU et C. RĂDUCANU, Etudes sur l'obtention du bioxyde de titane pigment du type anatase et rutile 187

ST. N. DUMITRESCU et A. M. GÎRLEANU, Contribution à la fabrication de matériaux cellulaires mousses à partir du chlorure de polyvinyle 193

S. HORUN et FR. NAN, Nouvelles poudres à mouler phénoplastes à utilisations spéciales en République Populaire Roumaine 197

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA, V. PILEA et A. MOSSANG, Médicaments à action prolongée (comprimés) 202

I. STĂNCIOIU et GH. IANCULESCU, Commande centralisée des processus chimiques de fabrication. Salles de commande 208

L. KNALL et H. CABAN, Les membranes de sûreté. Domaine d'emploi et détermination des dimensions 214

LABORATOIRE

F. BRODMAN, C. STULEANU, B. IACOB et V. PAUL, Colorants anthraquinone-carbazoliques. Application de la méthode de chromatographie sur papier à la réaction d'anthrimidisation.... 222

GH. VĂSARU, Méthodes de séparation des isotopes stables. I. Caractéristiques des installations de séparation. Terminologie 223

*** Chimie, technologie et utilisation des composés phtalocyaniques 228

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

G. CRISTEA, Prise à la terre des installations technologiques (appareils et conduites) pour la protéction contre les décharges d'électricité statique 231

PROTECTION DU TRAVAIL

P. PODJEVIN, Mesures de sécurité du travail pour les récipients fixes sous pression 233

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. VASILIEV et A. COSMIN, Dosage nitritométrique du chlorhydrate de procaïne du produit « Procafin », en présence d'un indicateur interne 235

H. BERAL et T. CONSTANTINESCU, Dosage de la *p*-oxypropiophénone des comprimés de phrénantol H-365 235

R. VASILIEV et V. SCÎNTEIE-PAZARINA, Dosage spectrophotométrique du synopène 236

CHRONIQUE 237

DOCUMENTATION 239

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 242

COMPTES-RENDUS 243

Inhalt

G. GRUDER, I. NICU und C. RĂDUCANU, Forschungen über die Herstellung von Titandioxyd Pigment vom Typ Anatas und Rutil 187

ST. N. DUMITRESCU und A. M. GÎRLEANU, Beiträge zur Herstellung von Polyvinylchlorid-Poroplasten 193

S. HORUN und FR. NAN, Neue Phenoplast-Presspulver für Spezialzwecke in der RVR 197

O. LEOVEANU, N. ZAHARIA, V. PILEA und A. MOSSANG, Arzneimittel mit Dauerwirkung (Tabletten) 202

I. STĂNCIOIU und GH. IANCULESCU, Die zentralisierte Leitung der chemischen Fabrikationsprozesse. Leitpulte 208

L. KNALL und H. CABAN, Sicherheitsmembranen. Anwendungsgebiet und Berechnung 214

LABORATORIUM

F. BRODMAN, C. STULEANU, B. IACOB und V. PAUL, Anthrachinon-Carbazolfarbstoffe. Anwendung der Papierchromatographie in der Anthrimydierungsreaktion 222

GH. VĂSARU, Trennungsverfahren für stabile Isotopen. I. Kennzahlen der Trennungsanlagen. Terminologie 223

*** Chemie, Technologie und Anwendung der Phtalocyaninverbindungen 228

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

G. CRISTEA, Die Erdung der technologischen Anlagen (Apparate und Leitungen) zwecks Schutz gegen statische Elektrizitätsentladungen 231

ARBEITSSCHUTZ

P. PODJEVIN, Arbeitsschutzmassnahmen bei stabilen Behältern unter Druck 233

KURZE MITTEILUNGEN

R. VASILIEV und A. COSMIN, Die nitritometrische Bestimmung des Procain-Chlorhydrats im Präparat « Procafin » in Gegenwart eines inneren Indikators 235

H. BERAL und T. CONSTANTINESCU, Die Bestimmung von *p*-Oxypropiophenon in Frenantol H-365-Tabletten 235

R. VASILIEV und V. SCÎNTEIE-PAZARINA Die spektrophotometrische Bestimmung von Synopen 236

CHRONIK 237

DOKUMENTIERUNG 239

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 242

BUCHBESPRECHUNGEN 243

distileria chimica de lemn reșița nr. 1

PRODUCE:

- Acetonă
- Acid acetic tehnic
- Anhidridă acetică
- Anhidridă ftalică
- Dizolvant tip 33
- Flotanol
- Gudroane de lemn
- Gudron pentru industria cauciucului
- Lac de bachelită
- Mangal
- Metanol
- Produs A. U. P. (ambarcațiuni și utilaj pescăresc)
- Șerlac sintetic
- Smoală de lemn

Studii asupra obținerii bioxidului de titan—pigment de tip anatas și rutil

Galia Gruder,

Iulia Nicu și C. Răducanu

În comparație cu alți pigmenți albi, bioxidul de titan prezintă o serie de caracteristici deosebit de valoroase: are o putere de reflecție și de acoperire ridicată, nu se întunecă sub acțiunea agenților atmosferici, nu este atacat de majoritatea acizilor minerali, nu este toxic. Pe lîngă utilizarea în industria lacurilor și vopselelor, TiO_2 este folosit în industria emailurilor, a hîrtiei, a cauciucului și a materialelor plastice, în ceramică, electrotehnică etc. Principala utilizare a TiO_2 rămîne cea de pigment, producția de pigmenți pe bază de TiO_2 consumînd în prezent circa 85% din producția mondială de bioxid de titan. Se apreciază că 70% din pigmenții albi folosiți pe plan mondial sînt alcătuiți pe bază de TiO_2.

Economicitatea folosirii TiO_2-pigment rezultă în mod evident din următoarele date comparative asupra valorilor relative ale puterilor de acoperire (după proba de acoperire a benzii negre) [1]:

Pigment	Putere de acoperire
TiO_2 rutil	32
TiO_2 anatas	23
ZnS	11,8
ZnO	4,1
Litopon	5,5
Alb de plumb	3,1

Calitățile deosebite ale pigmenților pe bază de TiO_2 au dus la o dinamică foarte rapidă în ceea ce privește producția mondială [2]:

Anul	Producția, t
1920	1 000
1940	200 000
1957	800 000

Pentru anul 1961 se prevedea o producție de TiO_2 de peste un milion t [3].

Cea mai mare parte a TiO_2-pigment se produce prin procedeul sulfuric, care se bazează pe descompunerea ilmenitului (minereu de oxizi de fier și de titan) cu acid sulfuric concentrat. În ultimii ani au apărut tendințe de producere a TiO_2 și prin procedee bazate pe clorurare, fie a zgurelor titanifere, fie a minereurilor (în special a rutilului —TiO_2 natural).

Tabela 1

CÎTEVA TIPURI DE CONCENTRATE ILMENITICE STRĂINE

Componenţii principali, %	U.R.S.S.	S.U.A.	Norvegia
TiO_2	42,7	44,6	43,5
Fe total	37,6	34,4	35,0
SiO_2	1,9	4,0	4,0

Tabela 2

CÎTEVA TIPURI DE CONCENTRATE ILMENITICE DIN R.P.R.

Componenţii principali, %	1	2	3	4	5
TiO_2	38,38	44,49	42,70	44,65	43,85
Fe total	35,80	39,82	35,34	35,33	38,41
SiO_2	3,28	4,45	3,96	5,05	4,62

Deoarece cercetările efectuate în ţara noastră au fost bazate pe valorificarea concentratelor titanifere ilmenitice indigene, provenite din prepararea mecanică a nisipurilor aluvionare, s-a ales ca metodă de lucru procedeul sulfuric, ca fiind cel mai indicat pentru ilmenit şi cel mai larg aplicat pe plan mondial.

Cercetările anterioare [4, 5] s-au axat pe prelucrarea concentratelor titanifere indigene, cu un conţinut de TiO_2 de pînă la 32% şi de SiO_2 variind între 3 şi 8%. Astfel de concentrate sărace nu permiteau aplicarea unei tehnologii de lucru intensive şi au dus la obţinerea unor consumuri specifice de materii prime mai ridicate decît cele indicate în literatura de specialitate. În aceste condiţii au fost efectuate cercetări în fază de laborator şi semiindustrială pentru obţinerea bioxidului de titan tehnic, cu un conţinut de 97,8—98% TiO_2 [4, 5].

Ulterior acestor cercetări, compoziţia concentratelor titanifere ilmenitice s-a îmbunătăţit prin separare electromagnetică, obţinîndu-se concentrate întru totul analoge cu cele folosite în străinătate pentru obţinerea bioxidului de titan.

În cadrul prezentei lucrări s-au reluat cercetările anterioare bazate pe aplicarea schemei de dezagregare a minereului cu H_2SO_4, efectuate în fază de laborator şi semiindustrială [4, 5], pe baza următoarelor considerente:

a) Stabilirea fluxului tehnologic pentru concentratul ameliorat, incluzînd determinarea caracteristicilor produşilor intermediari şi stabilirea consumurilor de materii prime.

b) Verificarea posibilităţilor de aplicare a unei scheme tehnologice mai complexe (inclusiv concentrarea soluţiilor şi hidroliza cu germeni).

c) Aplicarea tratamentului pentru obţinerea TiO_2-pigment şi stabilirea caracteristicilor pigmenţilor obţinuţi de tip rutil şi anatas.

Studiul s-a efectuat în fază de laborator, pe şarje de minereu de 1 şi 2 kg. Dată fiind reproductibilitatea lucrărilor în fază de laborator şi semiindustrială, stabilită în cercetările anterioare ale autorilor, se poate afirma că trecerea la fabricarea pe o scară mai mare nu va influenţa în mod sensibil caracteristicile produselor şi consumurile specifice.

Schema de lucru a cuprins următoarele etape: *1* — dezagregarea concentratului ilmenitic cu H_2SO_4; *2* — solubilizarea turtei solide de sulfaţi; *3* — reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}; *4* — cristalizarea sulfatului feros; *5* — concentrarea soluţiilor titanifere; *6* — hidroliza, inclusiv prepararea prealabilă a soluţiei de germeni; *7* — tratamentul pentru pigment; *8* — calcinarea.

Studiile s-au efectuat pe două concentrate reprezentative, cu 38,38 şi cu 44% TiO_2.

1. Dezagregarea concentratului ilmenitic cu acid sulfuric

Este una dintre fazele cele mai importante ale procesului, deoarece randamentul de dezagregare condiţionează randamentul final de fabricare a bioxidului de titan şi determină calitatea soluţiilor titanifere. Dezagregarea ilmenitului este însoţită de următoarele reacţii principale:

$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + H_2O \quad (1)$$

$$Ti(SO_4)_2 + 3H_2O \rightarrow TiO(SO_4).2H_2O + H_2SO_4 \quad (2)$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (4)$$

Concentraţia acidului sulfuric folosit, fineţea de măcinare, concentraţia în TiO_2 şi SiO_2 a ilmenitului, raportul dintre acidul sulfuric şi concentratul ilmenitic şi agitarea masei de reacţie determină atît desfăşurarea reacţiei cît şi randamentul de dezagregare.

Literatura de specialitate şi lucrările efectuate în fază de laborator şi semiindustrială au arătat că viteza, timpul şi temperatura de reacţie, precum şi consistenţa produsului de reacţie depind de concentraţia acidului sulfuric folosit.

Folosind, pentru dezagregare, soluţii de 70% H_2SO_4, timpul de reacţie a fost de 50 min, temperatura maximă de 145°C, iar produsul reacţiei, semisolid. Folosind acid de 90%, timpul de reacţie se reduce la 10—25 min, temperatura este de 200°C, iar produsul de reacţie este solid, friabil, uşor solubil, Reacţia decurge violent, cu spumare.

În lucrările efectuate s-au folosit H_2SO_4 de 90% şi concentrat ilmenitic practic lipsit de umiditate, măcinat pînă la o fineţe corespunzătoare unui refuz de maximum 10% pe sita de 10 000 ochiuri/cm².

Raportul în care se iau reactanţii este impus de aciditatea pe care urmează să o aibă soluţia ce rezultă după solubilizarea cu apă a turtei de sulfaţi, rezultată din atacul ilmenitului. La rîndul ei, această aciditate influenţează hidroliza, atît prin randamentul de hidroliză cît şi prin calitatea acidului metatitanic obţinut. În mod curent, aciditatea soluţiilor se caracterizează prin factorul de aciditate, care reprezintă raportul în greutate dintre concentraţia H_2SO_4 activ (suma dintre H_2SO_4 liber din soluţie şi H_2SO_4 legat de TiO_2) şi concentraţia TiO_2 din soluţie:

$$F = \frac{H_2SO_4 \text{ activ, g/l}}{TiO_2, \text{ g/l}}.$$

Variația factorului de aciditate și a randamentului de extracție a TiO_2 în funcție de raportul dintre reactanți este arătată în tabela 3.

Tabela 3

VARIAȚIA FACTORULUI DE ACIDITATE ȘI A RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A TiO_2 ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL H_2SO_4 : ILMENIT

Nr. șarjei	Conținutul de TiO_2 în ilmenit, %	Raportul H_2SO_4 monohidrat : ilmenit	Factorul de aciditate, F	Randamentul de extracție a TiO_2, %
1	38,38	1,25 :1	2,1	86,0
2	38,38	1,3 :1	2,3	89,9
3	38,38	1,4 :1	2,5	89,4
4	44,00	1,3 :1	1,74	83,3
5	44,00	1,4 :1	2,28	90,1
6	44,00	1,45 :1	2,39	91,6

Observație : Tabelele 3, 4, 5 și 6 redau fluxul tehnologic în continuare, pe aceleași șarje de material, notate corespunzător de la 1 la 6.

În general, randamentul de dezagregare este favorizat de creșterea cantității de acid sulfuric folosit. În același timp, cantitatea de acid nu trebuie să depășească anumite limite, deoarece duce la o creștere simultană a factorului de aciditate, ceea ce nu este de dorit.

Pe baza unui număr mare de încercări (cele reprezentative sînt redate în tabela 3), s-au folosit, pentru concentratele cu 38% TiO_2, raportul 1,3 :1, iar pentru concentratele cu 44% TiO_2 — raportul 1,45 :1.

2. Solubilizarea turtei solide de sulfați

Turta de sulfați (lăsată după atac să se matureze timp de o jumătate de oră, pentru perfectarea reacției) constituie un material higroscopic, ușor solubil în apă. Leșierea produșilor solubili se face prin adăugarea unei cantități de apă rece, calculată astfel (considerînd un randament de dezagregare de 90%) încît să se obțină o soluție cu 110—120 g TiO_2/l. Solubilizarea se efectuează timp de două ore, la 60°C, sub agitare. Barbotina rezultată conține sulfați de titan, sulfatul feros și sulfatul feric în soluție, reziduul insolubil și silicea în suspensie.

3. Reducerea Fe^{3+} din soluție la Fe^{2+}

Reducerea Fe^{3+} din soluție la Fe^{2+} înainte de hidroliză este necesară pentru a preveni impurificarea precipitatului de acid metatitanic. Prezența sulfatului feric în soluțiile de hidroliză este foarte dăunătoare, deoarece acesta hidrolizează în soluții acide (în cazul unui *p*H mai mare de 2,5), cu formarea hidroxidului și a sulfaților bazici insolubili. Sulfatul feros este stabil la *p*H-ul soluțiilor titanifere (hidroliza lui începe la un *p*H mai mare de 5) și poate fi îndepărtat prin spălare.

Reducerea se face cu șpan de fier, timp de 30—60 min, sub agitare, la 65—70°C. Controlul sfîrșitului reducerii se face prin reacția caracteristică pentru fier cu rodanura de amoniu. El este indicat de asemenea vizibil prin virarea bruscă a culorii suspensiei de la galben-verzui la brun-negricios, datorită apariției ionilor de Ti^{3+} în soluție, de culoare neagră-violetă.

Reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+} (6) are loc numai după terminarea reducerii Fe^{3+} (5):

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3\ FeSO_4; \quad (5)$$

$$2\ TiO(SO_4) + Fe + 2H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O. \quad (6)$$

Reducerea se face în același vas în care s-au făcut dezagregarea și leșierea. Filtrarea suspensiei, care cuprinde în ea materialul rămas nedezagregat, este îngreuiată de prezența gelului de silice. Pentru înlăturarea acestei dificultăți este necesar un tratament cu Sb_2O_3 și FeS, iar înainte de filtrare se adaugă în suspensie o barbotină de hîrtie.

Sb_2O_3 (în cantitate de 0,1% în greutate, ca Sb metalic, față de conținutul de TiO_2 din concentrat) se adaugă în ilmenit înainte de dezagregare, iar FeS (0,125% față de TiO_2) se adaugă în suspensie după terminarea reducerii. Se agită în continuare timp de 10—15 min. H_2S dezvoltat precipită Sb_2S_3 floconos, care înglobează impuritățile mecanice. Pentru a se obține după filtrare soluții clare, în suspensie, înainte de filtrare, se mai adaugă o suspensie de hîrtie (5—7 g/kg concentrat). S-a constatat experimental că adăugarea de Sb_2O_3 și FeS accelerează timpul de filtrare de 7—10 ori, filtrarea unei suspensii tratate (7 l soluție, pîlnie Büchner cu diametrul de 250 mm, prin hîrtie filtru calitativă) efectuîndu-se în 1—1 1/2 oră. Mărimea cantităților de adaosuri nu a dus la o reducere a timpului de filtrare. Scăderea cantităților a lungit durata filtrării.

Caracteristicile soluțiilor titanifere filtrate, după reducere, sînt date în tabela 4.

Tabela 4

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR TITANIFERE ÎNAINTE DE CRISTALIZAREA SULFATULUI FEROS

Nr. șarjei	Conținutul de TiO_2 în ilmenit, %	Soluții titanifere				
		Greut. spec. g/cm³	Ti_2O_3, g/l	TiO_2, g/l	Fe, g/l	H_2SO_4, g/l
1	38,38	1,500	3,58	116,65	123,24	248,69
2	38,38	1,476	0,69	114,67	110,89	269,94
3	38,38	1,51	3,14	117,56	107,04	294,00
4	44,00	1,41	3,75	103,56	89,44	180,12
5	44,00	1,47	3,77	117,21	98,99	268,75
6	44,00	1,46	0,29	113,89	95,34	261,60

4. Cristalizarea sulfatului feros

Separarea masei principale de fier din soluție sub formă de $FeSO_4.7H_2O$ este posibilă datorită diferenței dintre solubilitatea $FeSO_4$, în funcție de temperatură, și concentrația în TiO_2 și H_2SO_4. În literatura de specialitate se indică următoarea dependență de temperatură a solubilității $FeSO_4$ din soluțiile de sulfați de titan cu 120—140 g TiO_2/l:

t,°C	+30	+20	+14	+10	+5	0	−1	−2	−6
Fe,g/l	88	70	48-49	42-44	35	24-26	23-25	20-24	14

Tabela 5

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR DUPĂ CRISTALIZAREA SULFATULUI FEROS

Nr. șarjei	Conținutul de TiO_2 în ilmenit, %	Soluții titanifere: Greut. spec., g/cm³	Ti_2O_3, g/l	TiO_2, g/l	Fe, g/l	H_2SO_4, g/l	Raport Fe/TiO_2	Rand. de extracție a TiO_2 pe faza de cristalizare, %
1	38,38	1,395	0,83	144,37	30,68	327,62	0,21	87,00
2	38,38	1,395	0,27	143,60	29,64	339,12	0,20	86,30
3	38,38	1,425	2,07	165,24	24,68	404,25	0,18	79,5
4	44,00	1,325	3,74	115,88	32,76	264,46	0,28	96,3
5	44,00	1,384	3,77	145,41	27,61	334,50	0,18	97,0
6	44,00	1,364	0,44	129,70	30,48	300,19	0,23	92,0

În încercările efectuate cristalizarea s-a făcut la 5°C. Datorită cantității mari de apă de cristalizare reținute, volumul soluțiilor scade cu 40—50% față de inițial. Datorită reținerii soluției cu TiO_2, randamentul de extracție a TiO_2 la faza de cristalizare nu trece de 80%. Pentru îmbunătățirea extracției TiO_2, cristalele s-au spălat cu apă la 1—2°C. În acest caz volumul soluțiilor după cristalizare scade numai cu 15—30%, iar conținutul total de TiO_2 și H_2SO_4 activ trecut în soluție crește. În cazul unor spălări bune, randamentele de extracție a TiO_2 la faza de cristalizare cresc la 94—98%.

Compozițiile soluțiilor după cristalizare sînt date în tabela 5.

Cristalele de sulfat feros umed conțin în medie 42—50% $FeSO_4$ și 0,2—0,8% TiO_2, restul fiind apă. Greutatea turtelor de sulfat feros cristalin constituie circa 150% față de greutatea minereului prelucrat.

5. Concentrarea soluțiilor titanifere

Hidroliza soluțiilor titanifere reprezintă, alături de calcinare, o fază decisivă în procesul de fabricare a TiO_2-pigment, deoarece ea condiționează în cea mai mare măsură calitățile produsului finit. Pentru obținerea TiO_2-pigment se aplică metode de hidroliză prin introducere de germeni. Spre deosebire de metoda de hidroliză prin diluare, aplicată în cazul obținerii

Tabela 6

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR DUPĂ CONCENTRARE

Nr. șarjei	Soluții titanifere: Greut. spec., g/cm³	Ti_2O_3, g/l	TiO_2, g/l	Fe, g/l	H_2SO_4, g/l	Factor de aciditate, F
1	1,51	0,97	201,35	43,16	453,67	2,25
2	1,504	0,42	192,50	39,52	466,29	2,4
3	1,49	2,01	206,54	31,88	502,98	2,43
4	1,535	6,38	206,03	57,72	403,12	1,90
5	1,50	1,32	194,55	43,31	440,29	2,2
6	1,52	1,31	200,99	46,11	451,72	2,2

Observație: Soluțiile din această tabelă reprezintă soluțiile titanifere finale destinate hidrolizei. Începînd de aici, continuitatea șarjelor arătată în tabelele 3—6 se întrerupe, deoarece în faza următoare, intervenind un nou factor variabil — soluția de germinare —, s-a urmărit rolul acestuia și s-au trecut în tabela 7 șarjele reprezentative pentru scoaterea în evidență a influenței acestui factor.

TiO_2 tehnic [4, 5], pentru care sînt necesare soluții diluate (120—130 g TiO_2/l), pentru aplicarea metodei cu germeni se recomandă soluții cu circa 200 g TiO_2/l și cu un factor de aciditate de 1,9—2,1. În felul acesta devine necesară o concentrare a soluțiilor, care se realizează prin fierbere la presiune scăzută (400—500 mm col. Hg), la 60—70°C.

Prin concentrare, volumul soluțiilor scade cu 30—40%. Compoziția soluțiilor concentrate este dată în tabela 6.

6. Hidroliza

Procesul de hidroliză cuprinde de fapt două operații: una auxiliară — prepararea soluției de germeni — și operația principală — hidroliza.

Prepararea soluției de germeni s-a făcut prin neutralizarea cu o soluție de 10% NaOH, adăugat în cantități mici, a unei soluții titanifere, pînă la o scădere a factorului de aciditate de la 1,9—2,1, cît este inițial, la 0,25—0,3.

Tabela 7

PREPARAREA SOLUȚIILOR DE GERMENI ȘI CARACTERISTICILE ACESTORA

Nr. probei	Soluții titanifere folosite: volumul sol., ml	TiO_2, g/l	H_2SO_4, g/l	factor de aciditate, F	Soluție NaOH 10%, ml	Compoziția soluțiilor cu germeni: TiO_2, g/l	H_2SO_4, g/l	factor de aciditate, F
1	100	206,54	502,98	2,43	390	39,94	19,78	0,49
2	100	201,35	453,67	2,25	257	40,98	12,29	0,30
3	100	208,67	514,63	2,46	380	38,17	13,57	0,35
4	100	188,11	440,29	2,3	300	48,66	20,96	0,43

Tabela 8

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE HIDROLIZĂ ÎN FUNCȚIE DE FACTORUL DE ACIDITATE AL SOLUȚIEI CONCENTRATE ȘI DE PROCENTUL DE GERMENI FOLOSIȚI

Nr. probei	Factorul de aciditate al soluției concentrate, F	Factorul de aciditate al soluției de germeni, F	Cantitatea de germeni folosiți, %	Randamentul de hidroliză, %
1	2,30	0,49	0,1	83,7
2	2,25	0,30	1,0	98,7
3	2,40	0,49	1,0	99,0
4	1,90	0,35	1,0	95,0
5	2,20	0,52	2,0	98,4
6	2,30	0,43	2,0	98,0

Precipitarea germenilor se face sub agitare continuă. Se începe la temperatura ambiantă, temperatura soluției crește la 30—40°C, reacția fiind exotermă, iar apoi se menține prin încălzire la 55—60°C. Precipitatul alb gelatinos de acid ortotitanic și cel brun de hidroxid feric format la început, prin agitare se dizolvă imediat, apoi din ce în ce mai încet, pînă cînd, după 3—4 ore de la începerea neutralizării, soluția devine o masă gelatinoasă stabilă, de culoare brună-cenușie. Prin încălzire la 70°C, timp de 30 min, masa gelatinoasă se transformă într-o soluție coloidală.

Consumurile de NaOH necesare pentru prepararea soluțiilor de germeni și caracteristicile soluțiilor sînt date în tabela 7.

Hidroliza se face prin adăugarea soluției de germeni în soluția titaniferă concentrată la rece, sub agitare. Se încălzește apoi pînă la fierbere (107—110°C). Soluția se menține la temperatura de fierbere timp de cîteva ore, menținîndu-se volumul constant prin adăugare de apă. La sfîrșitul hidrolizei se mai adaugă un volum de circa 30% apă, densitatea soluției scăzînd prin aceasta de la 1,5 la circa 1,38. În tabela 8 sînt date randamentele de hidroliză în condițiile descrise.

Pentru ușurarea filtrării suspensiile de culoare albă-intens obținute după hidroliză s-au diluat pînă la un conținut de circa 60 g TiO_2/l. În cazul menținerii riguroase a condițiilor de hidroliză descrise, filtrarea merge ușor.

Soluțiile acide obținute după filtrare conțin 0,3—1,5 g/l TiO_2, 10—20 g/l Fe și 120—200 g/l H_2SO_4.

7. Tratamentul pentru obținerea pigmentului

Precipitatul filtrat și spălat pe filtru se aduce cu apă în formă de suspensie, conținînd circa 300 g/l TiO_2.

Pentru a se obține TiO_2 sub formă de anatas, suspensia de acid metatitanic se tratează cu:

— 1% K_2CO_3, raportat la TiO_2 din suspensie, pentru a se ușura îndepărtarea SO_3 din acidul metatitanic în timpul calcinării. K_2CO_3 face ca produsul să devină moale și unsuros.

— 0,5% H_3PO_4 și 0,05% Na_2WO_4, raportat la TiO_2. Acidul fosforic leagă fierul sub formă de complecși incolori, iar wolframatul de sodiu mărește gradul de alb al produsului.

Pentru a se obține pigmentul sub formă de rutil, suspensia se tratează cu 1% ZnO, care are rolul de a ușura transformarea anatasului în rutil la temperaturi mai scăzute (850—900°C) decît în cazul TiO_2 netratat (peste 900°C).

8. Calcinarea

Precipitatul obținut, denumit uzual acid metatitanic, în realitate este un sulfat bazic de titan. Raportul dintre TiO_2 : SO_3 din precipitat variază între 8:1 și 25:1, în funcție de regimul procesului de hidroliză. La calcinarea precipitatului obținut prin hidroliză are loc descompunerea sulfaților bazici de titan, cu formarea bioxidului de titan hidratat și SO_3:

$$10\ H_2TiO_3.SO_3 \rightarrow 10\ TiO_2 + 10H_2O + SO_3.$$

Apa este îndepărtată în intervalul de temperaturi 200—300°C, iar SO_3 este pus în libertate la 500—800°C.

În ceea ce privește timpul și temperatura de calcinare, acestea sînt în funcție de natura precipitatului și de adaosurile introduse în faza de prelucrare a precipitatului de acid metatitanic în vederea obținerii pigmentului. Adaosurile de carbonat de potasiu și oxid de zinc facilitează descompunerea acidului metatitanic, iar adaosul de acid fosforic o îngreuiază.

În funcție de temperatură și de timpul de calcinare, se imprimă principalele caracteristici ale pigmentului, și anume: forma cristalină, indicele de ulei, puterea de acoperire. Între 400 și 700°C cristalele de TiO_2 au forma anatasică. Prin mărirea timpului și a temperaturii de calcinare are loc transformarea anatasului în rutil. Atît timpul cît și temperatura de transformare a anatasului în rutil depind de adaosurile introduse în faza de prelucrare a acidului metatitanic în vederea obținerii pigmentului.

S-a constatat că gradul de alb al pigmentului depinde în foarte mare măsură de condițiile de

Tabela 9

VARIAȚIA STRUCTURII CRISTALINE A PIGMENTULUI TRATAT CU ZnO ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CALCINARE

Timpul total de calcinare în intervalul 680—900°C, min	Timpul de menținere la 900°C, min	Structura rețelei cristaline
30	5	Anatas
45	20	Anatas + rutil
120	90	Rutil
180	150	Rutil f. pronunțat

Tabela 10

CONDIȚIILE DE OBȚINERE A TiO_2-PIGMENT ÎN FUNCȚIE DE REGIMUL DE CALCINARE ȘI DE ADAOSURI

Nr. probei	Agenții de condiționare				Calcinarea		Caracteristicile pigmentului				
	K_2CO_3	Na_2WO_4	H_3PO_4	ZnO	temp. max. de calcinare, °C	menținut la temp. max., h	grad de alb, %	putere de acoperire, g/m²	indice de ulei, %	pH	tipul rețelei cristaline
1	da	da	da	—	700	3	96,0	26,9	78,2	5,5	Anatas
2	da	da	da	—	700	7	96,1	29	71,6	4,0—4,5	Anatas
3	da	da	da	—	700	12	97,7	23,1	77,9	4,5	Anatas
4	da	da	da	—	900	2	77,6	24,0	85,1	5,5	Anatas
5	da	da	da	—	960	1^{15}	94,8	36,21	28,53	6—6,5	Anatas
6	da	da	da	da	800	2^{30}	97,2	29,5	50,7	5—5,5	Anatas
7	da	da	da	da	900	2	98,5	26,9	55,6	6,5—7	Anatas
8	da	da	da	da	960	2^{30}	94,5	22,1	39,1	6—6,5	Anatas
9	—	—	—	da	900	10min	95,4	38,30	27,07	6—6,5	Anatas + rutil
10	—	—	—	da	900	2^{30}	94,5	31,04	24,84	6—6,5	Rutil
11	—	—	—	da	960	1^{25}	92,30	52,47	19,45	6—6,5	Rutil
				Anatas	Import		98,2	39,05	50,94	7,0	Anatas
				Rutil	Import		95,0	31,4	20,94	7,0	Rutil

Observație: În toate șarjele de mai sus (alese dintr-un număr mare de șarje, ca fiind cele mai reprezentative agenții de condiționare s-au adăugat în următoarele cantități (verificate ca fiind optime în încercări preliminare): K_2CO_3 — 1%; Na_2WO_4 — 0,05%; H_3PO_4 — 0,5%; ZnO — 1%.

Tabela 11

CARACTERISTICILE UNOR PROBE DE TiO_2-PIGMENT

Nr. probei	Proba	Indice de ulei, %	Puterea de acoperire, g/m²	Gradul de alb, %	*p*H extract apos	Rezistența la cretizare	Indicele de luciu înainte de expunere la U.V.	Indicele de luciu după 155 h de expunere la U.V.	Scăderea luciului, %
1	Rutil	25,07	38,30	95,4	6,3	Nu a cretizat după 155 h. la U.V.	5,74	2,17	62,1
2	Rutil	19,39	26,34	94,7	5,9	idem	5,56	0,66	79,1
3	Rutil	22,36	38,44	95,1	6,2	idem	5,47	1,01	79,8
4	Anatas	28,53	38,04	96,7	6,1	idem	6,81	2,65	61,1
5	Anatas	51,75	39,16	97	6,0	idem	6,36	0,44	92,8
6	Rutil (U.R.S.S.)	20,94	31,4	95	7,0	idem	5,11	0,79	84,8
7	Anatas (U.R.S.S.)	50,94	39,05	98,2	6,8	idem	6,49	1,37	78,8
8	Rutil Runa R H_{20} (Anglia)	32	51,3	97,6	6,0	idem	6,36	0,97	84,8
9	Anatas Tiona G (Anglia)	33,2	62	96,3	6,5	idem	6,09	1,3	78,5

Tabela 12

CONSUMURI SPECIFICE DE MATERII PRIME PRINCIPALE

Materii prime	După literatură pentru ilmenit cu 42% TiO_2	Determinat pentru concentrat cu 38% TiO_2	Determinat pentru concentrat cu 44% TiO_2
Ilmenit, t/t	3,2	3,7	3,1
H_2SO_4 monohidrat, t/t	4,3	4,8	4,3

calcinare și de felul tratamentului. Gradul de alb al pigmentului a fost de 96—97% pentru produsul tratat cu carbonat de sodiu, wolframat de sodiu și acid fosforic (anatas) și de 94—95% pentru produsul tratat cu ZnO (rutil).

În ceea ce privește temperatura de calcinare, s-a constatat că gradul de alb scade la temperaturi ridicate (la 960 față de 900°C). De asemenea s-a constatat că gradul de alb scade dacă timpul de calcinare se prelungește peste durata necesară degajării SO_3.

Studiind roentgenografic tipul rețelei cristaline, s-a constatat că în cazul pigmentului tratat cu carbonat de potasiu, wolframat de sodiu și acid fosforic, calcinat atît la 700°C, timp de 7 ore, cît și la 950°C, timp de o oră, rețeaua cristalină este anatasică pură. Dimpotrivă, rețeaua cristalină a pigmentului tratat cu oxid de zinc suferă transformări în funcție de timpul de calcinare (tabela 9).

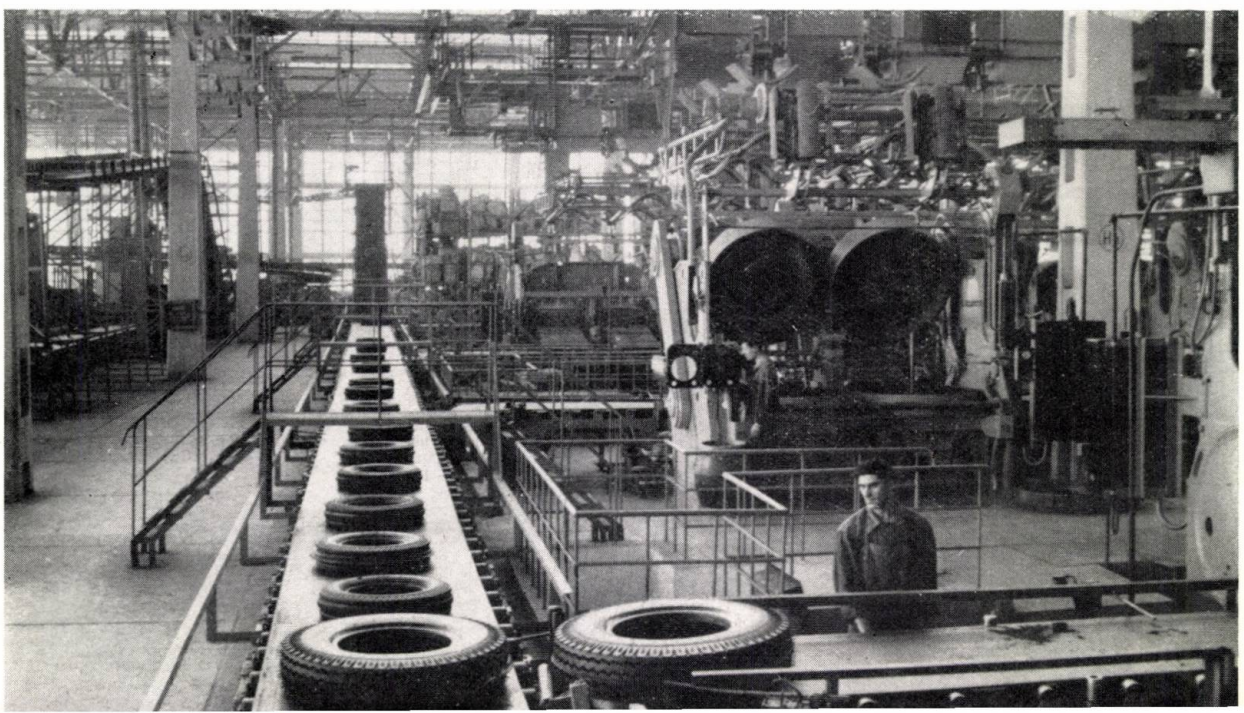
Situația consumurilor specifice pentru principalele materii prime este arătată în tabela 12.

În concluzie se poate afirma că, folosind concentratele ilmenitice indigene, se poate obține TiO_2 de tip anatas și rutil cu caracteristici bune de pigment, la consumuri specifice de materii prime analoge cu cele indicate în literatura de specialitate.

Bibliografie

1. Borodina, M. L. *Bioxidul de titan de tip rutil.* În: Himiceskaia nauka i promîșlenost, nr. 3, 1959, p. 351—355.
2. *** *Fabrica de TiO_2 din Merdingen.* În: Farbe und Lack, nr. 1, 1958, p. 53—54.
3. *** În: Chemical Week, 20 aug. 1960, p. 85.
4. Gruder, G., Giurcanu, I. și Răducanu, C. *Obținerea albului de titan.* În: Rev. Chim., nr. 4, 1957, p. 231—233.
5. Gruder, G., Nicu, I. și Răducanu, C. *Obținerea albului de titan în fază pilot.* În: Rev. Chim., nr. 7—8, 1958 p. 382—386.
6. Pamfilov, A. V., Peltihin, S. V., și Soboleva, I. M. *Despre caracteristicile soluțiilor sulfurice ale titanului tetravalent.* În: Jurn. prikladnoi himii, **20**, nr. 2, 1947, p. 63—68.
7. Latty, J. E. *Calcinarea precipitatului rezultat din hidroliză pentru obținerea bioxidului de titan de tip rutil.* În: Journal appl. chem. nr. 2, 1958, p. 96—103.
8. Belenki, E. P. și Riskin, I. V. *Chimia și tehnologia pigmenților.* Moscova, 1942, p. 130—169.

Fabrica de anvelope „Danubiana" — secția vulcanizare: transportorul de colectare a anvelopelor vulcanizate.



Contribuții la fabricarea materialelor buretoase din policlorură de vinil

Ștefania N. Dumitrescu și Adriana M. Gîrleanu
Fabrica « Dermatina »

Cu fiecare zi se extinde tot mai mult folosirea materialelor plastice și a cauciucurilor expandate în cele mai variate domenii de utilizare.

În domeniul important al izolării termice și acustice, polimerii ureoformaldehidici și polistirenul expandați au substituit convenabil vata de sticlă și pluta.

Se generalizează folosirea bureților sintetici pe bază de celuloză, poliuretani sau cauciuc. Foarte cunoscute sînt mijloacele de plutire pentru salvarea oamenilor, bărcile de salvare și plutitoarele la plasele de pescuit pe bază de polistiren, policlorură de vinil sau polietilenă.

Mai puțin cunoscute, dar nu mai puțin importante, sînt izolațiile electrice în cîmpul de înaltă frecvență pe bază de polistiren, polietilenă sau siliconi expandați.

Amintim folosirea produselor expandate la ambalarea obiectelor fragile și în alte numeroase domenii.

Metodele prin care se obțin produsele expandate sînt foarte numeroase:

Buretele de celuloză se obține coagulînd soluțiile de celuloză în prezență de săruri, care dizolvate apoi cu apă lasă acei pori caracteristici acestui tip de produs.

Buretele de poliuretani se obține amestecînd un diizocianat aromatic cu un poliester în prezență de activatori speciali. Anhidrida carbonică, care se formează în urma reacției dintre cei doi componenți, umflă și expandează materialul.

Aminoplastele poroase se obțin insuflînd aer sub agitare într-o soluție apoasă de rășină ureică, care conține un catalizator acid și un agent de spumare. După uscare, spuma se întărește conservînd structura celulară.

Buretele de cauciuc se poate obține din latex de cauciuc, căruia i s-au adăugat agenți de vulcanizare, coloranți și agentul de spumare. Bătînd mecanic se obține o spumă care, vulcanizată, își menține structura celulară.

Se mai poate obține și injectînd sub presiune azot într-un amestec care conține toți ingredienții necesari vulcanizării, formîndu-se apoi materialul la cald. Azotul expandează cauciucul, sub acțiunea căldurii avînd loc și vulcanizarea.

Policlorura de vinil se poate obține sub formă poroasă prin mai multe procedee, folosind policlorura de vinil sub formă de granule sau plastisoli. În procedeul cu plastisoli se injectează sub presiune azot sau anhidridă carbonică. Gelifierea se poate face în matrița deschisă sau închisă, cu obținerea unei spume ușoare.

În materiale plastice și cauciucuri se pot introduce una sau mai multe substanțe chimice, care generează gaz la o anumită temperatură, care de obicei este temperatura de prelucrare a materialului plastic sau a cauciucului: gazul care se degajă dă naștere celulelor caracteristice materialelor expandate.

Rezumînd, se poate spune că pentru a se obține un material expandat cu celule închise sau deschise se poate recurge la una dintre următoarele metode:

1. Gelifierea sau vulcanizarea materialului plastic sau a cauciucului în prezență de substanțe solide hidrosolubile sau solubile în solvenți care nu dizolvă materialul plastic sau cauciucul.

2. Insuflarea de aer sau de gaz inert la presiunea atmosferică în polimeri hidrosolubili sau dispersați în apă, unde este cazul, în prezență de agenți vulcanizatori, amestecînd convenabil masa. Spuma obținută se insolubilizează sau se vulcanizează în așa fel încît să nu se distrugă structura ei.

3. Injectarea sub presiune a unui gaz inert în materialul plastic sau în cauciucul pregătit pentru acest scop, expandarea avînd loc în timpul vulcanizării sau gelifierii.

4. Amestecarea de două produse care, reacționînd între ele (poliesteri-diizocianat), generează un gaz care umflă amestecul în timp ce se insolubilizează.

5. Încălzirea sub presiune a unui material plastic într-un solvent adecvat (tetraclorură de carbon, clorură de metilen, diclor-, difluormetan) detentă cu expandarea materialului și apoi gelifierea lui.

6. Amestecarea materialului plastic cu substanțe care generează gaze la încălzire, urmată de gelifiere.

În această lucrare se va trata despre această ultimă metodă de expandare, indicîndu-se substanţele generatoare de gaze (substanţele porofore), tehnologia, precum şi caracteristicile cele mai interesante ale produsului obţinut.

Agenţi porofori. Sînt substanţe chimice organice sau anorganice, funcţionînd ca agenţi de spumare-expandare (generatori de gaze prin încălzire) iar uneori şi ca promotori de polimerizare vinilică sau dienică (generatori de radicali liberi la încălzire). Avînd în vedere că unele dintre aceste produse sînt toxice şi altele produc dermatite, se impune, de asemenea, respectarea normelor de protecţia muncii.

Nu există un agent porofor care să satisfacă toate exigenţele şi care să aibă numai însuşiri pozitive.

Sînt unele produse care sînt mai compatibile cu un polimer şi mai puţin cu altul, iar altele permit obţinerea de spume pufoase, dar care colorează polimerul.

Folosirea poroforului este interesantă mai ales pentru faptul că nu necesită aparatură specială, cum se întîmplă cînd se folosesc ca agent de expandare gaze comprimate sau solvenţi; agentul porofor poate fi măsurat uşor şi permite o producţie omogenă.

Printre caracteristicile principale pe care trebuie să le aibă un agent porofor amintim:

— să fie stabil la conservare;
— să se disperseze uşor în polimer;
— să nu fie toxic;
— să fie inodor;
— să poată fi folosit în matriţe deschise sau închise;
— gazul trebuie să se degajă la o temperatură constantă şi cu o viteză controlabilă;
— agentul porofor sau reziduul nu trebuie să influenţeze gelifierea sau vulcanizarea.

Agenţii porofori anorganici sînt mai greu de dispersat în materiale plastice sau cauciucuri, şi deci dau naştere uşor la materiale cu celule neregulate, sînt ieftini şi, în general, nu sînt toxici.

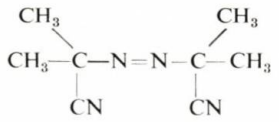
Dintre poroforii anorganici pentru PCV amintim un amestec de acid tartric cu carbonat de sodiu (brevet german) sau de carbonat de sodiu şi de calciu (brevet american).

Trebuie de asemenea amintite: bicarbonatul de sodiu (brevet italian), carbonatul de amoniu, bicarbonatul de amoniu, nitratul de amoniu şi nitratul de sodiu.

Dintre *agenţii porofori organici* se menţionează azoderivaţii ($R-N=N-R$), care se descompun prin încălzire formînd mai încet sau mai repede azot, şi care, corespunzător ecuaţiei de descompunere termică, poate funcţiona şi ca promotor de polimerizare (probabil sub forma intermediară de radical liber cu grupă azo):

$$R-N=N-R \rightarrow R\cdot + \cdot N=N-R \rightarrow 2R\cdot + N_2.$$

Cel mai important agent porofor din această clasă, folosit şi la încercările noastre, este α-α-azodiizobutironitrilul (porofor « N »):



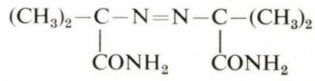
Se prezintă ca o pulbere cristalină ce se topeşte la 103—104°C, insolubilă în apă şi solubilă în numeroşi solvenţi organici şi care se descompune la 100—120°C, eliberînd azot.

Teoretic se eliberează 137 ml de gaz de un gram de agent porofor, formîndu-se şi nitrilul acidului tetrametil succinic, care este un produs toxic, dar nu în aşa măsură încît să se interzică folosirea agentului porofor.

Produce pori fini şi regulaţi în policlorura de vinil, în cauciuc şi în alte răşini, ca: polistiren, acetat de celuloză, răşini epoxidice etc.

Acest agent porofor este solubil şi stabil în plastifianţi şi, deci, uşor dispersabil în materiale plastice.

Mai citäm din această clasă azodiizobutiramida:



Are aceeaşi comportare cu poroforul « N », dar este mai bun deoarece reziduul de descompunere nu este toxic. Are însă un preţ mai ridicat.

Vom mai aminti în treacăt, tot din această clasă de agenţi porofori, azoizobutiratul de etil, azodicarbamida $NH_2CON = NOCCH_2$, obţinută din uree şi cunoscută în comerţ sub numele de porofor « K », precum şi azociclohexilnitrilul, diazoaminobenzenul. Trebuie menţionat că acest ultim agent porofor produce dermatite prin folosire îndelungată.

Produsele obţinute cu acest agent au defectul de a se colora şi păta. În comerţ se găsesc sub numele de celofor sau porofor « D.B. ».

Aproape toţi polimerii obţinuţi industrial au fost încercaţi pentru obţinerea de expandate. Printre aceştia se menţionează ebonita, polimerii fenolici, ureici, melaminici, clorvinilici şi acetovinilici, acetaţii şi nitraţii de celuloză, polistirenul, polietilena, poliesterii nesaturaţi şi poliuretanii.

În prezent se dezvoltă cinci grupe de expandate, obţinute respectiv cu răşini ureice, policlorură de vinil, polistiren, poliuretani şi polietilenă.

Tipul de PCV expandat, plastifiat şi cu celule închise, realizat în întreprinderea noastră, se produce încorporînd în polimer agentul porofor ce determină formarea de gaze la temperatura de prelucrare a acestuia. Amestecurilor li se adaugă stabilizatori de lumină şi căldură şi plastifianţi.

La acest tip de expandate o pondere considerabilă o au costul agentului porofor, care se foloseşte în proporţie de pînă la 40% în greutate, precum şi costul preselor şi matriţelor necesare.

Partea experimentală

Prepararea pastei

Pentru obţinerea unor produse omogene s-a impus folosirea a două paste.

Pasta *A* conţine agentul porofor, colorantul, o cotă-parte din plastifiant şi stabilizatorul, avînd aproximativ compoziţia:

Porofor « N »	61%
Pasta de stearat Pb	21%
Amestec plastifianţi	9%
Pigment	9%
	100%

Pasta se trece de 3—4 ori prin moara de frecat pentru omogenizare și finisare.

Pasta *B* conține polimerul, restul de plastifianți și pastă *A*.

Compoziția aproximativă este următoarea:

PCV	37,0%
Amestec plastifianți	28,4%
Pastă *A*	34,6%
	100,0%

Pentru acest tip de materiale poroase, rezultă un conținut de porofor în pasta de PCV de 20,7%.

Pasta *B* este de asemenea trecută prin moara de frecat pentru o ultimă omogenizare.

Amestecul de plastifianți conține părți egale din: dioctilsebacat (D.O.S.), dibutilftalat (D.B.F.), dioctiladipat (D.O.A.) și dioctilftalat (D.O.F.).

Pasta de stearat de plumb conține 50% stearat de Pb și 50% amestec plastifianți, omogenizate la moara de frecat.

Caracteristicile materiilor prime

S-a lucrat cu o policlorură de vinil de proveniență franceză (Gobinyle), cu următoarele caracteristici:

— culoarea	albă;
— valoarea *K*	70;
— viscozitatea pastei, cP	4 000;
— reziduul pe sita 02, %	lipsă;
— greutatea specifică, tasat	535;
— greutatea specifică, netasat	400;
— umiditatea, %, la 110°C, 3h	0,1

Plastifianți

	D.O.F.	D.O.S.	D.O.A.	D.B.F.
Aspect	lichid limpede	lichid limpede	lichid limpede	lichid limpede
Densitate la 20°C	0,984	0,915	0,940	1,043
Indice de refracție, la 20°C	1,486	1,450	1,456	1,490
Aciditate, mgKOH/g	sub 0,1	sub 0,1	sub 0,1	sub 0,2
Indice de saponificare, mgKOH/g	287	—	—	397
Volatile la 140°C, timp de 3 h,%	1	1	1	2

Coloranții folosiți au fost coloranți din seria Echt compatibili cu PCV.

Rețetele pot varia în funcție de utilizările produsului finit.

Cu cît este mai mare cantitatea de agent porofor adăugată amestecului, cu atît greutatea specifică a buretoaselor este mai scăzută. În acest sens s-au făcut experimentări pentru valori ale cantității de porofor cuprinse între 5 și 25%, observîndu-se că greutatea specifică scade o dată cu creșterea cantității de porofor; această scădere însă nu este proporțională, fapt ce este ilustrat de un material buretos obținut dintr-un amestec de 50 părți PCV, așa cum reiese din graficul prezentat în figura 1.

S-a putut astfel trage concluzia că, pentru obținerea unui material buretos cu pori mici, uniformi și greutate specifică scăzută, rețetele menționate dau cele mai bune rezultate.

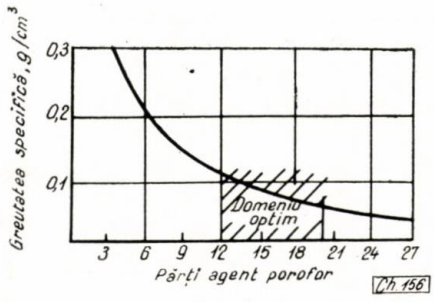


Fig. 1

Presarea în matriță

Matrițele sînt constituite din două părți, o parte superioară și o parte inferioară, prevăzute cu garnituri de etanșare din cupru sau din alte metale ușoare.

Procedeul de presiune înaltă are mai multă economicitate la folosirea unor prese cu etaje. La încălzire se folosește, pentru o ușoară reglare și un mai bun transfer de căldură, aburul sau — mai bine — apa.

La încălzire trebuie dată o atenție deosebită reacției exoterme a agentului porofor.

Amestecul trebuie adus cu grijă la temperatura de descompunere a agentului porofor și trebuie să se evite desfășurarea în salturi a reacției.

Presiunea de lucru este de 220—250 at. Regimul termic optim este următorul:

Presiunea aburului, at	Timpul, min.
2	10
5	10
10	8
	28

După acest timp se oprește încălzirea și se răcește timp de 55 min, luînd în considerare ca, la scoaterea din formă a materialului crud presat, acesta să fie răcit în interior pînă la cel puțin 60°C.

Este avantajos ca procesul în timpul fazei preparării pastei să decurgă cu o suprapresiune de circa 100 at, pentru a se obține un material buretos cu o structură celulară închisă.

Matrița trebuie să fie închisă ermetic, deoarece o neetanșeitate nu produce numai o pierdere de gaze și, prin aceasta, o posibilitate micșorată de expandare a materialului buretos crud, ci și defecte în materialul buretos, în locul în care iese gazul.

Expandarea

Pentru expandare se pune masa buretoasă presată crudă într-o etuvă sau, mai bine, într-o baie de apă corespunzător încălzită.

Expandarea în apă caldă se face, de asemenea, în trepte, după cum urmează:

Timp, min	Temperatură, °C
10	55
10	60
10	70
10	80

Valorile se referă la un material buretos cu o grosime de circa 120 mm, în aceste condiții atingîndu-se cea mai mare expandare.

Dacă se continuă expandarea, structura celulară se distruge, deoarece pereții celulei se rup sau devin foarte subțiri.

Proprietăți și întrebuințări ale materialelor buretoase

Caracteristicile materialelor buretoase moi din PCV obținute prin procedeul de înaltă presiune sînt cu structura celulară închisă și o mare capacitate de revenire după comprimare.

Se descriu în continuare noi procedee de examinare a materialelor buretoase, mai ales pentru cele pe bază de policlorură de vinil.

Pentru determinarea legăturii dintre valorile de comprimare și de deformare a materialelor buretoase din latex, policlorură de vinil și poliuretan, s-au aplicat în practică metodele date de A.S.T.M.

O epruvetă de analizat cu dimensiunile de 305 × 305 × 25 mm se așază culcată pe o placă (perforată) și se apasă cu un dispozitiv de apăsare rotund cu o suprafață de 323 cm². Se măsoară încărcătura corespunzătoare unei anumite apăsări.

S-a observat că în cazul materialelor buretoase din latexuri acestea arată o creștere liniară a valorii de deformare la comprimare, în timp ce materialul din poliuretan arată o deformare mai mare abia la o comprimare de 10%.

O altă metodă de apreciere a buretoaselor o constituie și « deformarea remanentă după comprimare ». Determinarea deformării remanente după comprimare se realizează prin depozitarea epruvetelor în condiții de timp și de temperatură diferite, pentru a obține valori comparative. Deformarea remanentă se determină introducînd epruvetele cilindrice între două plăci netede și comprimîndu-le la 50% din înălțimea lor, probele fiind expuse concomitent la temperatura camerei și la temperatura de 70°C timp de 22 de ore.

Din rezultatele comparative pentru diversele materiale buretoase s-a observat că latexurile și poliuretanii au aceeași comportare la deformare remanentă, la comprimare, avînd valori mici cuprinse între 1 și 2% pentru temperatura de 70°C, spre deosebire de materialele polivinilice, care pentru aceleași condiții de timp și temperatură au valori cuprinse între 7 și 12%.

Materialele buretoase moi din PCV obținute prin procedeul la presiune, a căror particularitate este structura celulară închisă, care le conferă proprietatea de a nu absorbi apă, de a fi ușoare și elastice, se întrebuințează la confecționarea colacilor de salvare, a centurilor de înot, a saltelelor de baie și de gimnastică, a plutelor, la izolațiile termice, la amortizarea vibrațiilor etc.

Acest tip de policlorură de vinil expandată înlocuiește foarte bine cauciucul expandat. Are un preț de cost mai ridicat, însă are rezistență mai mare la îmbătrînire și este inodor.

Concluzii

Lucrarea verifică și confirmă datele din literatura de specialitate privind fabricarea materialelor buretoase din policlorură de vinil, arătînd posibilitatea aplicării acestei fabricații și în țara noastră.

Din punctul de vedere al caracteristicilor mecanice și al aspectului, produsele obținute prin tehnologia prezentată se ridică la nivelul produselor similare din import.

Fabrica de anvelope „Danubiana" — sală de comandă.

S. Horun și Fr. Nan
ICECHIM Combinatul chimic — Făgăraș

Tf 622/61
LEFORDITVA

Noi prafuri de presare fenoplaste de uz special în R.P.R.

Dezvoltarea într-un ritm din ce în ce mai accelerat a industriei constructoare de mașini a pus problema fabricării de noi materiale cu caracteristici superioare, care să corespundă cerințelor mașinilor și agregatelor de un nivel tehnic ridicat.

Astfel, în domeniul aparatajului electrotehnic au început să se ceară tot mai insistent materiale care pe lîngă aspect să posede caracteristici specifice, ca: electroizolante, mecanice, termice, rezistente la corosivitate etc.

Un material foarte mult utilizat în industria electrotehnică este praful de presare fenoplast, cu denumirea comercială bachelită.

Uzinele din sectorul electrotehnic, avînd sarcini sporite în ceea ce privește construirea în țară de aparataj electric din ce în ce mai complex, cu calități superioare, atît pentru cerințele interne cît și pentru exportul în toate țările, inclusiv cele cu climat special, au solicitat industriei chimice producerea unor noi sortimente de bachelită cu caracteristici tehnice superioare. În același timp s-a cerut ca bachelita de uz general — singurul sortiment care s-a produs în țară pînă la finele anului 1961 — să fie îmbunătățită calitativ, pentru asigurarea unei prelucrări și a unui aspect mai adecvat pieselor respective.

În cadrul industriei chimice, ICECHIM — Secția de prelucrare materiale plastice — împreună cu Combinatul chimic — Făgăraș au preluat sarcina de a cerceta, experimenta și pune în fabricație noi sortimente de prafuri de presare fenoplaste de uz special și, de asemenea, de a se preocupa permanent de îmbunătățirea calității prafului de presare de uz general — bachelita N2A.

S-a reușit ca pe baza rășinii fenolice de tip novolac — care se fabrică în mod curent la Combinatul chimic — Făgăraș — și pe baza utilajului industrial de la secția bachelită, prin compoundare cu noi materiale de umplutură (în special de natură minerală) și cu unele modificări de parametri tehnologici, să se realizeze noi prafuri de presare fenoplaste cu caracteristici tehnice specifice superioare. Astfel:

1. Praf de presare fenoplast de uz electrotehnic simbol „E"

Pentru a ridica proprietățile electroizolante ale bachelitei s-a înlocuit umplutura organică (făina de lemn) cu alta anorganică, și anume s-a folosit mică pulbere de culoare albă sau neagră. Pentru înlăturarea incluziunilor metalice, mica s-a deferizat într-o instalație de demagnetizare pînă la un conținut de 20 mg/kg.

Pentru cazul cînd nu se cer caracteristici electrice prea ridicate, în schimb caracteristici mecanice mai bune și o prelucrare mai ușoară, la umplutura din mică praf s-a adăugat în proporție de 9—10% din greutate (față de amestec) făină de lemn deferizată.

La determinările efectuate pe șarje experimentale s-au obținut datele din tabela 1.

După cum se poate constata din valorile arătate în tabela 1, praful de presare fenoplast de uz electrotehnic « E » are caracteristici electrice și mecanice bune. Se remarcă, de asemenea, o stabilitate termică ridicată.

Șarjele *A* și *N* s-au fabricat conform rețetelor *B* și *D* (avizate de ICET), urmărindu-se în special comportarea comparativă a celor două sorturi de mică (albă și neagră). Concluziile obținute au arătat că mica albă nu diferă de cea neagră.

Pentru praful de presare « E » se recomandă următoarele prescripții tehnologice de prelucrare:

- tabletare în pastile și preîncălzirea pastilelor la circa 100°C;
- cavitatea utilă a formelor de presare va fi cromată;
- temperatura de presare va fi de 160 ± 3°C (cu menținerea temperaturii prin dispozitive de termostatare);
- presiunea specifică va fi de 250—300 kgf/cm²;
- timpul de presare va fi de 60 s/mm grosime.

Tabela 1

CARACTERISTICILE TEHNICE ALE PRAFURILOR DE PRESARE FENOPLASTE DE UZ ELECTROTEHNIC «E»

Caracteristica	Metoda de determinare	U/M	Şarjele fabricate în iunie 1961				Şarjele fabricate în noiembrie 1961	
			A	*B*	*C*	*D*	*A*	*N*
Rigiditate dielectrică	STAS 6257-60	kV/mm	18,3	18,9	19,2	19,5	20,8	20,1
Rezistivitate electrică de volum	STAS 6107-59	Ω.cm	$1,6.10^{11}$	$4,5.10^{11}$	$2,2.10^{11}$	$5,1.10^{11}$	$4,5.10^{12}$	$2,3.10^{12}$
Rezistivitate electrică de suprafaţă	STAS 6107-59	Ω	$2,8.10^{12}$	$3,1.10^{12}$	$3,8,10^{12}$	$2,5.10^{12}$	$1,62.10^{13}$	$2,57.10^{13}$
Rezistenţă la incandescenţă	DIN 53459		2,6	3,6	2,9	3,8	3,2	3,1
Tangenta unghiului la pierderi dielectrice :	STAS 2740-60	tg δ						
— la 50 Hz;			0,188	0,155	0,200	0,174	0,169	0,166
— la 800 Hz;			0,088	0,083	0,088	0,087		
— la 1 MHz.			0,038	0,026	0,027	0,027	0,036	0,041
Constantă dielectrică:	STAS 2740-60	ε						
— la 50 Hz;			6,6	6,7	8,0	7,8	6,9	7,3
— la 800 Hz;			8,8	8,4	8,5	8,2		
— la 1 MHz.			6,7	6,8	6,6	6,6	4,87	4,83
Rezistivitate la încovoiere statică	STAS 5874-58	kgf/cm²	660	710	790	680	795	810
Rezistivitate la încovoiere dinamică, şoc necrestat	STAS 5081-58	kgf.cm/cm²	6,3	4,5	6,2	6	6	6
Absorbţie de apă la rece	STAS 5690-57	%	0,2	0,13	0,1	0,43	0,17	0,18
Stabilitate termică Martens	STAS 6174-60	°C	126	132	130	139	130	132
Curgere Rashig	STAS 5991-58	mm	180	190	175	160		

Notă : Determinările privind caracteristicile electrice au fost efectuate la ICET: *A* cu mică albă; *N* cu mică neagră.

Acest sortiment a obţinut omologarea forurilor competente şi se fabrică în mod curent la Combinatul chimic — Făgăraş, efectuîndu-se livrări la uzinele: Electromagnetica, Electroaparataj, Electroprecizia — Săcele etc.

2. Prafuri de presare fenoplaste pentru condiţii de climă tropicală

La experimentările efectuate pentru fabricarea acestor sortimente s-a urmărit ca principiu realizarea unor tipuri de prafuri de presare fenoplaste care în condiţii de climat tropical să-şi păstreze atît caracteristicile specifice de tip — caracteristicile mecanice, electrice etc. — cît şi rezistenţa la microorganisme.

Pentru prafurile de presare care au în compoziţia lor ca umplutură substanţe organice, s-a urmărit în primul rînd îmbunătăţirea rezistenţei la acţiunea microorganismelor — mucegaiului. Epruvetele presate din bachelită de uz general (fără fungicide) fabricate la Combinatul chimic — Făgăraş şi supuse climatizării timp de 30 de zile (lucrarea s-a executat la Electroprecizia — Săcele) au suferit modificări care au dus la concluzia că sînt necesare modificarea compoziţiei de amestec şi introducerea unei substanţe fungicide.

Tabela 2

VERIFICAREA MICOLOGICĂ A PRAFURILOR DE PRESARE FENOPLASTE DE UZ TROPICAL

Sortul	Materialul de umplutură	Fungicidul	Metoda de încercare		Aprecierea dezvoltării
			ISO-A	ISO-B	
I	Mică praf	fără fungicid	0.0.0	0.0.01	Nulă la ISO-A. Nulă şi slabă la ISO-B
			0.0.01	0.0.2	Aproape nulă la ISO-A. Nulă şi slabă la ISO-B
II	Mică praf şi făină de lemn	*P*	0.0.0	0.0.01	Nulă la ISO-A. Aproape nulă la ISO-B
		T	0.0.0	3.3.2	Nulă la ISO-A. Apreciabilă (25%) la ISO-B
III	Făină de lemn	*P*	01.1.1	0.0.0	Slabă la ISO-A. Nulă la ISO-B
		T	1.2.1	2.2.2	Vizibilă dar la limită la ISO-A. Apreciabilă (25%) la ISO-B
IV	Celuloză	*P*	0.0.0	0.0.0	Nulă
		T	0.0.0	3.3.3	Nulă la ISO-A. Apreciabilă (25—50%) la ISO-B
V	Făină de lemn + cauciuc	*P*	0.01.1	0.0.0	Slabă la ISO-A. Nulă la ISO-B
		T	01.01.01	2.2.2	Foarte slabă la ISO-A. Apreciabilă (25%) la ISO-B

Notă : Metoda ISO-A/1962 arată dacă materialele sînt sau servesc ca mediu nutritiv pentru creşterea mucegaiului.
Metoda ISO-B/1962 arată gradul de creştere a mucegaiului pe suprafaţa materialului.

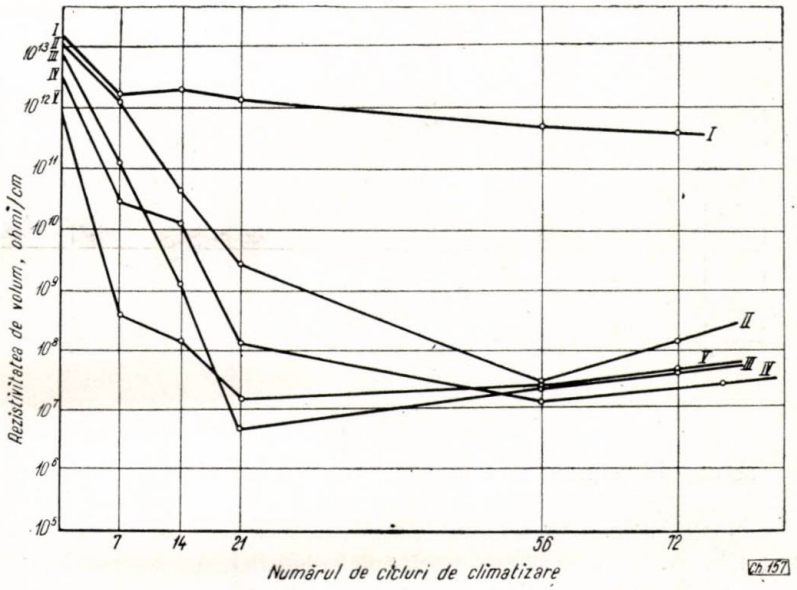


Fig. 1:

I — umplutură din mică praf; *II* — umplutură din mică şi făină de lemn; *III* — unplutură din făină de lemn; *IV* — umplutură din celuloză; *V* — umplutură din făină de lemn şi cauciuc.

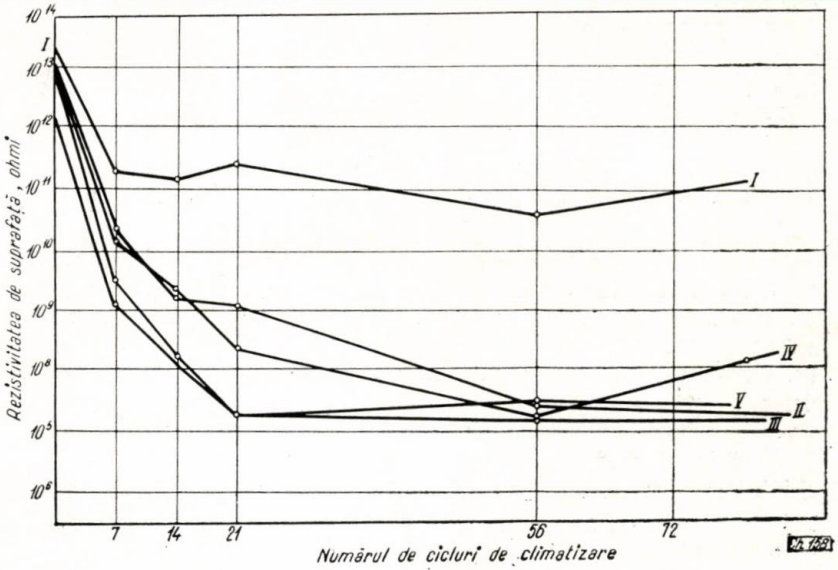


Fig. 2:

I — umplutură din mică praf; *II* — umplutură din mică şi făină de lemn; *III* — umplutură din făină de lemn; *IV* — umplutură din celuloză; *V* — umplutură din făină şi cauciuc.

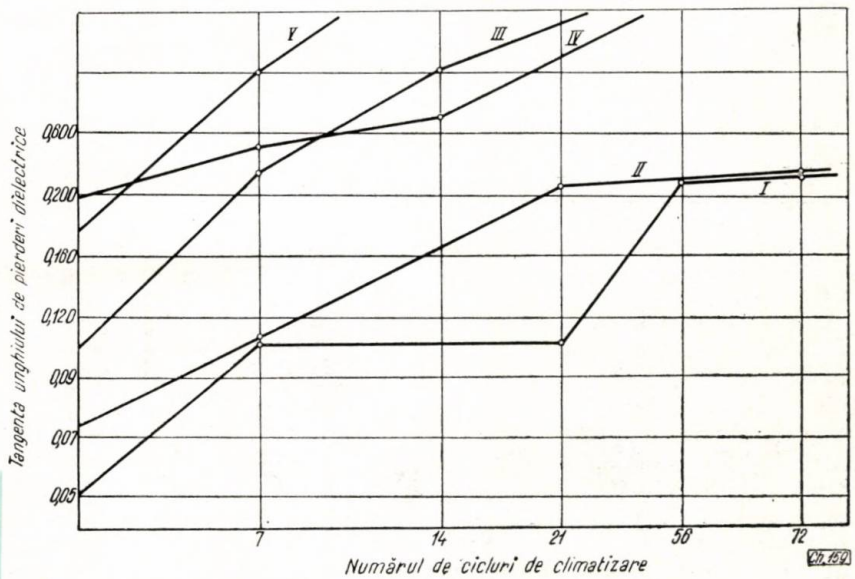


Fig. 3:

I — umplutură din mică praf; *II* — umplutură din mică şi făină de lemn; *III* — umplutură din făină de lemn; *IV* — umplutură din celuloză; *V* — umplutură din făină de lemn şi cauciuc.

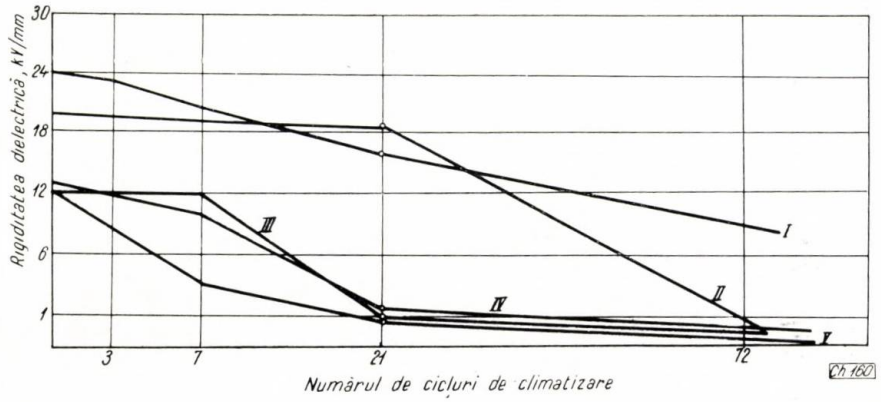


Fig. 4:
I — umplutură din mică praf; *II* — umplutură din mică și făină de lemn ; *III* — umplutură din făină de lemn; *IV* — umplutură din celuloză; *V* — umplutură din făină de lemn și cauciuc.

De aceea, în compoundurile respective au fost introduse substanțe cu acțiune fungicidă.

La materialele de presare cu caracteristici electrice bune s-a urmărit menținerea acestor caracteristici la un nivel cît mai ridicat, atunci cînd funcționează în condiții de climat tropical.

În acest scop au fost utilizate compounduri cu umplutură minerală, de preferință mică praf. În cazul compoundurilor cu umplutură mixtă — mică praf și făină de lemn —, proporțional cu umplutura de origină organică (făină de lemn) s-a introdus material de fungistatare.

S-au experimentat următoarele sorturi de prafuri de presare fenoplaste:

I. Umplutură din mică praf.

II. Umplutură mixtă, din mică praf și făină de lemn.

III. Umplutură din făină de lemn.

IV. Umplutură din celuloză.

V. Umplutură din făină de lemn și cauciuc (rezistent la șoc).

Compoundurile au avut la bază rășina fenolformaldehidică de tip novolac. Șarjele experimentale au fost executate pe utilaj industrial la Combinatul chimic — Făgăraș.

Determinările privind rezistența la climat tropical au fost efectuate la ICET, în laboratorul de climatizări, de către ing. C. Toia, chim. Elena Stănescu și biolog dr. I. Pitiș sub conducerea ing. M. Cristescu (buletin de încercări 521/1962).

Condiționarea climatică s-a efectuat în camera climatică cald-umedă tip Weiss, 72 de cicluri tip «A», 12 ore la temperatura de 40±2°C și umiditatea relativă de 95—100% și minimum 5 ore la temperatura de 25±2°C și umiditatea relativă de 95—100%.

Condiționarea micologică s-a efectuat în termostat hidraulic 28 de zile, cu temperatura de 30±1°C și umiditatea relativă de 95—100% — inoculum cu amestec de spori.

Determinările privind comportarea caracteristicilor mecanice înainte și după climatizare au fost efectuate la ICECHIM și la Combinatul chimic — Făgăraș.

Rezultatele privind determinările micologice sînt redate în tabela 2.

În compoundurile experimentate, ca substanțe fungicide s-au utilizat:

— pentaclorfenolatul de sodiu (inițiala *P*);

— triclorfenolatul de cupru (inițiala *T*).

Aceste două produse au rezistență la temperaturile de prelucrare (peste 200°C).

Analizînd datele din tabela 2 se constată o eficacitate mai mare la fungicidul pentaclorfenolat de sodiu (inițiala *P*); de asemenea, rezultate bune s-au obținut cu prafurile de presare cu umplutură minerală.

Tabela 3

CARACTERISTICILE MECANICE ÎNAINTE ȘI DUPĂ CLIMATIZAREA PRAFURILOR DE PRESARE DE UZ TROPICAL

Tipul	Materialul de umplutură	Fungicidul	Rezistența la șoc necrestat STAS 5081-58, kgf. cm/cm²			Rezistența la încovoiere statică STAS 5874-58, kgf/cm²		
			valoarea inițială	valoarea după 72 de cicluri climatizare	scăderea valorii, %	valoarea inițială	valoarea după 72 de cicluri climatizare	scăderea valorii, %
III	Făină de lemn	*P*	6,5	3,5	46	820	480	42
		T	6,1	3,2	48	815	375	56
IV	Celuloză	*P*	3,1	2,8	10	507	388	24
		T	3,2	2,2	30	574	361	37
V	Făină de lemn și cauciuc	*P*	10,6	9,8	8	440	299	32
		T	8,2	8,3	0	436	287	34
E	Mică praf și făină de lemn	fără	5,3	3,1	40	760	440	42
ETH *	Mică praf și făină de lemn	fără	4,9	3,5	29	470	470	0
31—*A*.	Letmathe** R.F.G.	—	7,7	6,7	13	1 060	465	56
31—1649—3094	Alberit R.F.G.**	—	—	—	—	670	388	42
31,5—1649—7992	Alberit R.F.G.**	—	—	—	—	965	186	82

* ETH — praf de presare fenoplast pentru uz electrotehnic tropical avizat de ICET cu buletinul de încercare nr. 392/1961.

** Sorturi recomandate pentru uz tropical.

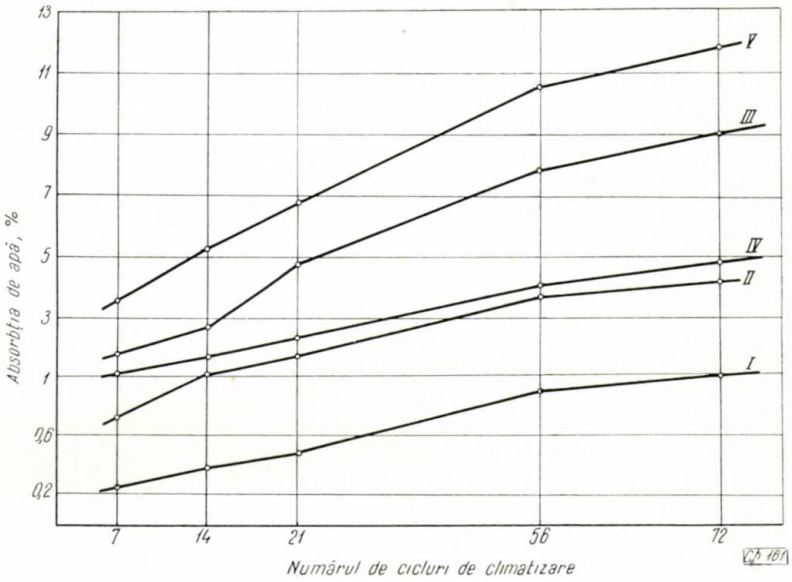


Fig. 5:

I — umplutură din mică praf; *II* — umplutură din mică și făină de lemn; *III* — umplutură din făină de lemn; *IV* — umplutură din celuloză; *V* — umplutură din făină de lemn și cauciuc.

Comportarea caracteristicilor electrice se poate urmări în graficele din figurile 1, 2, 3 și 4, din care se pot constata calități apreciabile la prafurile de presare cu umpluturi minerale sau mixte. Totuși, și la prafurile de presare fenoplaste cu umplutura din făină de lemn (fungistatate) s-au observat caracteristici mulțumitoare și după climatizare.

În ceea ce privește absorbția de apă (fig. 5), s-a constatat o comportare foarte bună la sorturile *I* și *II*, care au umplutură minerală, și slabă la sorturile *III* și *V*, care au umplutură din făină de lemn și din făină de lemn și cauciuc.

Caracteristicile mecanice înainte și după climatizare sînt redate în tabela 3.

Analizînd rezultatele caracteristicilor mecanice înainte și după climatizarea șarjelor experimentate reiese că, deși unele sortimente au scăderi apreciabile, valorile păstrate după climatizare sînt satisfăcătoare pentru utilizări în climat tropical.

Din studiul tuturor rezultatelor determinărilor efectuate asupra loturilor experimentate de prafuri de presare fenoplaste din punctul de vedere al comportării climatice, precum și din condițiile de prelucrare și comportare a acestora pe utilaj industrial la Combinatul chimic — Făgăraș au fost trase următoarele concluzii:

1. Pentaclorfenolatul de sodiu ca fungicid este mai eficace decît triclorfenolatul de cupru și se poate recomanda utilizarea lui.

2. Praful de presare fenoplast de uz normal (umplutură din făină de lemn) fungistatat cu pentaclorfenolatul de sodiu a avut o comportare satisfăcătoare la climat tropical, urmînd a se trece la fabricarea de șarje industriale, iar din punct de vedere statistic comportarea să fie verificată în timp.

3. Praful de presare fenoplast rezistent la șoc (umplutură din făină de lemn și cauciuc) a avut o comportare bună în climat tropical și se poate utiliza ca atare în condiții de exploatare tropicală.

4. Praful de presare fenoplast cu umplutură din mică praf și făină de lemn (ambele deferizate) de genul ETH poate fi utilizat în condiții de exploatare tropicală pentru realizarea de produse electrotehnice destinate a fi exploatate în spații exterioare protejate de radiații solare și ploi (*II*), precum și în încăperi închise (*III*).

5. Este necesar să se îmbunătățească parametrii de prelucrare a prafului de presare fenoplast cu umplutura numai din mică deferizată în vederea trecerii în fabricație a unui sortiment care, avînd caracteristici electrice superioare și mecanice satisfăcătoare, să poată fi utilizat în condiții de exploatare tropicală în aer liber.

6. În urma lucrărilor executate au rezultat următoarele noi sortimente:

a — bachelită E (de uz electrotehnic);

b — bachelită ETH (de uz electrotehnic-tropical);

c — bachelită NTH (de uz general-tropical);

d — bachelită CTH (rezistentă la șoc cu cauciuc, de uz tropical).

Sorturile E și ETH au fost omologate, iar sorturile NTH și CTH sînt în curs de omologare.

MEDICAMENTE CU ACŢIUNE PRELUNGITĂ (COMPRIMATE)

O. Leoveanu, Natalia Zaharia, V. Pilea şi Aurora Mossang

Încercarea de a modifica caracteristicile de absorbţie şi eliminare, specifice fiecărui medicament, datează de mult, rămînînd însă mereu actuală.

În ultimul timp a crescut mult interesul pentru studiul formelor farmaceutice care să menţină nivelul concentraţiei medicamentului timp îndelungat şi constant.

Tehnica farmaceutică a rezolvat această problemă strălucit în ceea ce priveşte administrarea parenterală; cît priveşte administrarea orală, cu puţini ani în urmă nu se ajunsese la rezultate satisfăcătoare, fie din cauza complexităţii acestor preparate, fie din cauza variabilităţii prea mari a condiţiilor ce influenţează absorbţia pe traiectul gastrointestinal.

Produsele care au apărut în ultimii 10 ani sînt foarte variate şi poartă diferite denumiri, ca [1]:

- medicamente cu cedare gradată;
- medicamente cu cedare lentă;
- medicamente cu cedare susţinută;
- medicamente cu cedare prelungită;
- medicamente cu cedare controlată;
- medicamente cu acţiune prelungită;
- medicamente cu acţiune întîrziată;
- medicamente cu acţiune susţinută.

În literatura de specialitate se prezintă cîteva definiţii privind medicaţia cu acţiune prelungită.

Long [2] foloseşte termenul de acţiune prelungită pentru formulări în care prin măsuri adecvate se asigură o durată mai lungă a efectului terapeutic al medicamentului, decît cea atinsă în mod obişnuit în preparatele clasice.

Teoretic, în corp trebuie să existe un echilibru între absorbţia continuă şi inactivarea sau eliminarea substanţei active în limitele concentraţiei optime terapeutice.

Abrahams şi Linnell [3] au stabilit că un medicament ideal, per oral, cu acţiune prelungită trebuie să fie astfel preparat încît o singură doză să fie absorbită continuu într-o perioadă lungă de timp şi să menţină astfel un nivel uniform optim, evitînd atît concentraţiile înalte de vîrf cît şi depresiunile nedorite.

Blythe [4] descrie preparatele orale cu cedare susţinută, ca acelea care asigură un efect terapeutic susţinut prin eliberarea imediată a unei doze terapeutice, urmată de cedarea gradată şi continuă a medicamentului într-o perioadă prelungită.

Miccichè [5] include în medicamentele orale cu acţiune prelungită pe acelea care au o cedare susţinută, prestabilită şi controlată.

Ettore [6] defineşte, de asemenea, forma medicamentoasă, per orală, cu acţiune prelungită ca una care permite cedarea controlată a medicamentului în timp; se menţionează însă că relaţiile dintre absorbţie, eliminare sau metabolismul medicamentului trebuie de asemenea să fie studiate.

Zilli [7] arată că, cu ajutorul preparatelor, per orale, cu acţiune prelungită, se urmăreşte obţinerea într-un timp scurt a concentraţiei terapeutice în sînge şi în ţesuturi, concentraţie care ar trebui să rămînă constantă tot timpul cît este necesar efectul terapeutic.

După cum s-a menţionat, preparatele, per orale, cu acţiune prelungită au căpătat o mare varietate de denumiri. Aceşti produşi se pot clasifica în următoarele patru tipuri [8]:

- medicamente cu cedare susţinută;
- medicamente cu acţiune prelungită;
- medicamente cu acţiune repetată;
- medicamente cu acţiune întîrziată.

Un produs cu cedare susţinută se consideră acela în care medicamentul este iniţial cedat corpului în cantitate suficientă pentru a determina efectul terapeutic dorit şi care cedează medicamentul pentru menţinerea activităţii la nivelul iniţial, pentru un număr de ore; aceasta depăşeşte ca durată activitatea ce rezultă de la administrarea unei singure doze uzuale.

Medicamentele cu acţiune prelungită se consideră acelea în care medicamentul este iniţial cedat corpului

pentru a determina efectul terapeutic dorit și care prezintă o creștere în durata activității în comparație cu doza unitară uzuală.

Un medicament cu acțiune repetată se consideră acela care cedează o doză unitară inițială și este astfel preparat încît cedează o nouă doză unitară la un oarecare timp, după administrare.

Medicamentele cu acțiune întîrziată sînt acelea care cedează organismului principiul activ la un oarecare interval de timp, determinat de la administrare. Aceasta se realizează în general cu ajutorul cușelor enterosolubile.

În figura 1 se prezintă schema teoretică a acțiunii acestor patru tipuri de preparate.

Durata de acțiune a medicamentului este determinată de localizarea depozitelor în țesuturi, de transformările metabolice și de raportul dintre viteza de absorbție și cea de inactivare prin eliminare.

Pentru a obține o acțiune prelungită a medicamentului se poate acționa fie asupra absorbției, fie asupra inactivării și eliminării medicamentului. Inițial, problema a fost studiată pentru medicamente cu administrare parenterală; în acest caz, condițiile din mușchi și țesuturi sînt aproape aceleași pentru toți indivizii, în timp ce condițiile din traiectul gastrointestinal variază mult, nu numai de la individ la individ, dar și la același individ, de la o zi la alta și chiar de la o oră la alta.

Prepararea medicamentelor cu acțiune prelungită pentru uz oral reprezintă nu numai un progres tehnic, ci, în special, un progres terapeutic, care permite o eliberare continuă, într-un interval de timp bine stabilit, a singurei doze administrate, în fracțiuni succesive de doze [9].

Aceasta se realizează în scopul:

— reducerii numărului de doze de administrare;

— menținerii în organism a unui nivel continuu de medicament;

— eliminării concentrațiilor maxime de vîrf, care sînt urmate de depresiuni nedorite;

— folosirii, în consecință, de doze sensibil inferioare;

— eliminării sau reducerii sensibile a efectelor secundare (cînd există) ca urmare a administrării medicamentului.

Se încearcă, în general, să se obțină un efect terapeutic satisfăcător pe o durată de 12 ore, în așa fel încît să nu fie nevoie să se administreze pacientului decît două doze pe zi.

Iată de ce se poate considera că medicamentul trebuie să fie eliberat în organism cu aceeași viteză cu care este eliminat după ce s-a obținut concentrația optimă în sînge și în țesuturi. Deci, este indispensabil să se determine [11]:

1. Doza inițială necesară pentru obținerea nivelului terapeutic.

2. Viteza cu care medicamentul este inactivat sau eliminat sau, mai exact, timpul de înjumătățire biologică a produsului în concentrație terapeutică în sînge sau țesuturi. Din motive practice se determină, de obicei, nivelul medicamentului în sînge, cu toate că acest nivel nu este întotdeauna același cu concentrația medicamentului din întregul organism.

Diverși autori au arătat că viteza de eliminare a multor medicamente se poate calcula după relația:

$$\log C = \frac{-K}{2\,303} \cdot t + \log C_0,$$

în care:

C este concentrația la un timp determinat;

K — constanta de eliminare a medicamentului;

t — timpul;

C_0 — concentrația dată prin intersecția cu axa concentrațiilor (concentrația la timpul 0);

În măsura în care concentrația poate fi măsurată, se poate obține $t^{1/2}$ raportînd pe un grafic valorile logaritmului C în funcție de timp.

K poate fi calculat după formula:

$$K = \frac{0{,}693}{t^{1/2}} \cdot$$

unde $t^{1/2}$ este timpul de înjumătățire biologică, care este egal cu timpul necesar pentru ca concentrația să fie redusă la jumătate din valoarea sa după absorbția medicamentului și după ce echilibrul de difuzie a fost atins.

Cunoscînd K și doza inițială (W_0) necesară pentru obținerea efectului terapeutic, se poate calcula doza (W_t) necesară pentru un timp determinat (de exemplu 12 ore):

$$W_t = W_0 + K W_0 h$$

în care:

W_t este doza totală;

W_0 — doza inițială;

$K W_0 h$ — doza sub formă prelungită;

h — timpul pentru cedarea acestei doze.

Căile de modificare a duratei acțiunii unui medicament în organism sînt [2]: chimice, galenice și fiziologice.

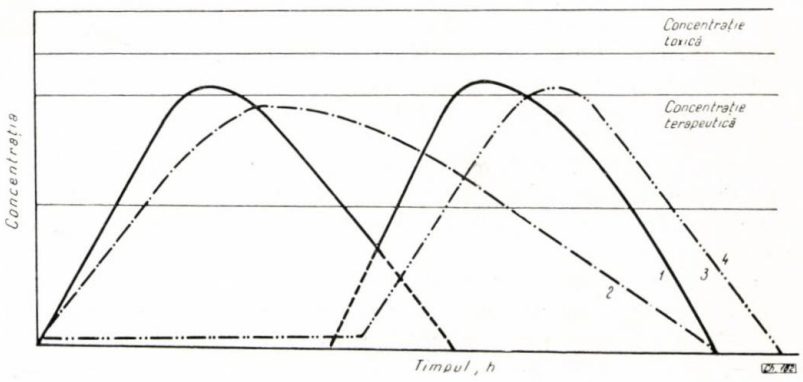


Fig. 1. Schema teoretică a efectului preparatelor cu acțiune prelungită.

Pe cale chimică, se poate realiza prelungirea acțiunii medicamentului prin modificări aplicate chiar substanței terapeutice prin:

— formare de săruri;
— formare de esteri, eteri etc.
— introducere de grupări chimice;
— formare de complecși;
— mărirea moleculei;
— compuși de adiție (tanați, albuminați).

Toate aceste procedee urmăresc obținerea de săruri, derivați sau complecși ai medicamentului care sînt doar foarte puțin solubili în traiectul gastrointestinal.

Pe cale galenică, se poate realiza prelungirea acțiunii medicamentului prin:

— alegerea substanței retardante;
— alegerea adjuvanților adecvați;
— alegerea procedeului;
— adaos de rășini schimbătoare de ioni;
— adaos de substanță absorbantă;
— alegerea mărimii granulei;
— alegerea învelișului (lac).

Pe cale fiziologică, se poate obține prelungirea acțiunii unui medicament prin:

— alegerea preparatului de administrat;
— alegerea căii de administrare;
— administrarea de inhibitori de resorbție;
— administrarea de vaso-constrictive;
— administrarea de substanțe care blochează eliminarea.

Desigur că aceste trei grupe create pentru a ușura clasificarea se întrepătrund. De exemplu, adăugarea de inhibitori de resorbție sau de substanțe de blocare este în același timp o soluționare chimică, galenică și fiziologică a problemei.

Ar fi o eroare să credem că toate medicamentele dau rezultate mai bune atunci cînd au acțiune prelungită. Nu este recomandabilă utilizarea acestei forme în cazurile:

— cînd este absolut necesară o dozare exactă a substanței active (glucozizi din *Digitala*);
— cînd resorbția medicamentului în traiectul gastrointestinal nu are loc în mod regulat, în special cînd resorbția în partea inferioară a intestinului este insuficientă;
— cînd diferența dintre doza terapeutică și cea toxică este foarte mică;
— cînd doza unitară este mare (peste 200 mg);
— cînd nu este de dorit să se mențină un nivel continuu ridicat în sînge (antinevralgic).

Categoriile de medicamente care se pretează a fi retardate sînt [12]:

— stimulenți ai sistemului nervos central, hipnotice, sedative și tranchilizante, antihistaminice, calmante ale tusei, hipotensive, vasodilatatoare, antispasmolitice și anticolinergetice, sulfamide, antibiotice, hormoni.

Comprimatele cu acțiune prelungită se pot realiza în diverse moduri, și anume [13]:

a) Prin amestecarea de granule diverse cu viteză de dezagregare diferită, fiecare granulă conținînd diferiți agenți de retardare.

b) Prin comprimarea granulelor retardate diferit.

c) Prin prepararea comprimatelor cu mai multe straturi; partea externă a comprimatului conține medicamentul în cantitate necesară pentru doza de atac (25—50%), iar straturile interne și nucleul, încorporate sau învelite cu substanța protectoare, constituie faza retardată.

Materialele folosite pentru întîrzierea dezagregării comprimatelor cu acțiune prelungită sînt asemănătoare cu substanțele folosite pentru învelișurile gastrorezistente și enterosolubile.

Aceste substanțe trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— insolubilitate în mediu acid și solubilitate în mediu alcalin sau aproape neutru;

— posibilitatea de a fi solubilizate prin acțiunea chimică și enzimatică a sărurilor biliare, a fermenților pancreatici și intestinali.

Dintre substanțele experimentate citățm: alcooli și acizi grași cu 12—18 atomi de carbon și esterii acestora cu punct de fuziune destul de ridicat pentru a permite o eventuală comprimare; shellack, acetoftalat de celuloză, monostearat de propilenglicol, mono- și polistearat de glicerină, diferite ceruri și rășini sintetice, materiale plastice, gelatină, pentastearat de zaharoză etc.

Dintre numeroasele forme galenice solide cu acțiune prelungită citățm următoarele [2] și [7]:

I. Capsule și comprimate cu cedare susținută

1. *Implante*

În anul 1937 s-a introdus o formă nouă de medicamente cu activitate prelungită, denumită implante. Ea constă dintr-o tabletă foarte dură, care se aplică sub piele sau în țesutul muscular printr-o incizie.

Această tabletă se dizolvă lent în lichidele biologice, eliminînd continuu o mică cantitate de medicament.

Această formă nu prezintă interes decît pentru medicamente active în doze mici, care trebuie să-și exercite activitatea timp îndelungat. De aceea, domeniul de aplicare a implantelor este important în terapeutica hormonală, dar redus pentru alte domenii.

2. *Spansule*

Spansulele (fig. 2) sînt capsule gelatinoase care conțin granule medicamentoase retardate și neretardate amestecate în anumite proporții.

Această formă medicamentoasă prezintă diferite avantaje asupra comprimatelor și drajeurilor. Printre inconvenientele pe care le prezintă comprimatele și drajeurile, se poate cita marea variabilitate a duratei prezenței lor în stomac. Pe de altă parte, comprimatele prea dure se elimină uneori ca atare. Aceste inconveniente sînt eliminate la forma de spansule datorită abundenței de granule de dimensiune mică.

Principiul care stă la baza preparării spansulelor este următorul [14]:

Pe sfere mici de zahăr sau pe nuclee pentru microdrajeuri se drajefiază substanța activă. O parte din aceste microdrajeuri rămîn ca atare, substanța activă de pe suprafața nucleului fiind aceea care va fi cedată imediat organismului. Celelalte microdrajeuri se aco-

peră cu un strat izolator mai subțire sau mai gros, care conține în general grăsimi sau ceruri. Acest strat este atacat în duoden, astfel încît substanța

Fig. 2. Spansule.

activă se resoarbe treptat. Aceste granule, după cum s-a menționat, sînt amestecate și apoi introduse într-o capsulă operculată, pentru a forma o doză unitară.

3. *Tablete retard*

Acestea au fost studiate de H a m a d a și S v e d r e s [15] și pot fi considerate ca niște spansule comprimate. Medicamentul este format din două sau trei granule, dintre care una rămîne neretardată și constituie doza de atac, iar celelalte două se retardează

Fig. 3. Tablete retard.

diferit, pentru a crea un nivel cît mai constant posibil. Aceste granule, în general divers colorate, se amestecă și se comprimă. În cazul granulelor divers colorate, comprimatul apare pestriț.

Spansulele, implantele și tabletele retard (fig. 3) fac parte din grupa comprimatelor cu cedare susținută. După ingerare, capsula sau tableta se dizolvă punînd în libertate microdrajeurile sau granulele; unele dintre ele se dezagregă repede, cedînd doza inițială, altele rezistă diferite perioade de timp.

II. Tablete cu acțiune prelungită

1. *Tablete cu eroziune lentă, reprezentate prin Longtabs-uri* (fig. 4)

Prepararea unor tablete de acest gen este descrisă de C o o p e r [16].

Fig. 4. Tablete cu eroziune lentă.

La forma Longtabs, miezul tabletei căreia i se datorește activitatea retard se prepară astfel: substanța activă se dizolvă sau se suspendă omogen, cu sau fără adjuvanți, într-o topitură de ceruri și grăsimi. Această topitură se granulează și se comprimă după întărire prin răcire. Pe acest miez se aplică, cu ajutorul unei mașini de tip Prescotter sau Dry-coat, un înveliș conținînd substanța activă, care este cedată în stomac, reprezentînd doza de atac. După dezintegrarea rapidă a învelișului are loc o eroziune lentă și constantă a nucleului central.

2. *Tablete alcătuite dintr-o formă plastică*

De curînd s-a introdus o formă farmaceutică denumită gradumet, care este o tabletă din material plastic, inert din punct de vedere fiziologic, conținînd sute de spații microscopice în care este infiltrat medicamentul. După ingerare, medicamentul este dizolvat și extras din aceste spații, cu o viteză constantă, în 8—10 ore. Tableta se elimină prin fecale. Se poate obține o cedare inițială mai rapidă, cu o concentrație mai mare de medicamente în straturile superficiale [17].

3. *Compuși de absorbție pe rășini schimbătoare de ioni*

O altă metodă pentru a obține o acțiune prelungită se bazează pe absorbția medicamentului pe rășini schimbătoare de ioni.

C h a u d h r y și S a u n d e r s [18] au constatat că dacă se leagă o substanță cu rășini schimbătoare de ioni, sub acțiunea ionilor conținuți în sucurile digestive are loc o descompunere lentă și uniformă a rezinatului, cu punerea în libertate a medicamentului. Rășinile schimbătoare de ioni se adaugă pentru a lega substanța cu caracter acid sau bazic. Prepararea este destul de simplă. Rășina pulverizată se tratează cu o soluție apoasă a medicamentului; produsul se usucă la aer, apoi se comprimă sau se introduce în capsule.

4. *Complecși*

Dezintegrarea în timp se poate obține legînd medicamentul într-un complex; după ingerare, partea activă a moleculei este cedată treptat, pe măsură ce complexul este hidrolizat în traiectul gastrointestinal. Viteza de cedare este funcție de *p*H. Adăugarea de acid galacturonic și peptic întîrzie și mai mult cedarea. Sărurile complexe cele mai des întîlnite sînt acelea obținute din acid tanic și amine active din punct de vedere terapeutic, descrise de C a v a l i t o și J e w e l l [19].

Tanații de amină se prepară prin amestecarea soluțiilor alcoolice de amină cu soluția apoasă de acid tanic în exces și precipitat cu apă. Precipitatul format se spală și se usucă. Produsul obținut se comprimă.

Metoda este limitată de faptul că nu toate medicamentele dau tanați utilizabili în terapie.

III. Tablete cu acțiune întîrziată

Tablete enterosolubile

Un înveliș enteric este acela care rezistă la acțiunea lichidului stomacal și care se dezagregă sau se dizolvă în lichidul intestinal [20].

Sistemul de a înveli comprimatele cu pelicule gastrorezistente este folosit de zeci de ani.

Scopul inițial era evitarea acțiunii iritante a unor medicamente asupra mucoasei gastrice sau împiedicarea digerării lor de către sucul gastric.

Principiul enterosolubilității a fost folosit și la prepararea medicamentelor retard, deși tabletele enterice nu reprezintă produse cu acțiune prelungită, dacă se ia în considerație definiția care s-a dat acestor medicamente.

Totuși, acest principiu se aplică atunci cînd se urmărește ca medicamentul să nu acționeze imediat ci la un anumit timp după ingerare. De asemenea, acest principiu poate fi combinat cu alte principii de preparare a altor tipuri de comprimate cu acțiune prelungită.

IV. Tablete cu acțiune repetată

Acest tip de comprimate constă dintr-un strat exterior conținînd doza de medicamente cu acțiune imediată, apoi un strat izolator, care nu este altceva decît un înveliș enteric, și, în sfîrșit, un nucleu intern conținînd cea de-a doua doză terapeutică cu acțiune prelungită.

1. *Tablete cu straturi multiple cu nucleu central*

Drajeurile Duplex (fig. 5) se prepară pe principiul miez-înveliș, ca și cele enterice. Întîi se prepară miezul comprimatului cu substanța activă neretardată după metoda obișnuită. Acest miez este apoi acoperit cu un strat special de lac, cu ajutorul căruia se dozează

Fig. 5. Drajeuri Duplex.

acțiunea retard variind grosimea stratului, compoziția lacului, felul solventului etc.

Acest lac este rezistent la sucul gastric și se dizolvă abia în intestin, mai repede sau mai încet, în funcție de condițiile alese.

Acest miez se drajefiază cu o soluție conținînd substanța activă, prin metoda umedă.

Fig. 6. Manteltabletten.

Principiul tabletelor Longtabs și Duplex se poate combina în diverse feluri, de exemplu preparînd miezul acoperit cu lac după metoda Duplex, iar învelișul prin presare uscată, după principiul aplicat la prepararea comprimatelor Longtabs. În acest mod se obțin comprimatele denumite *Manteltabletten*.

2. *Tablete cu straturi multiple fără nucleu central*

Din această grupă fac parte comprimatele cu denumirile:

Schichttabletten, *Sandwich tablets*, *Multi layer tablets*.

O altă soluție a problemei a fost realizată prin prepararea de comprimate stratificate. Cu ajutorul unei instalații speciale de tabletare se comprimă sub formă de tablete două sau trei straturi de granule, care în prealabil au fost prelucrate în mod special, pentru a ceda substanța activă cu o viteză diferită.

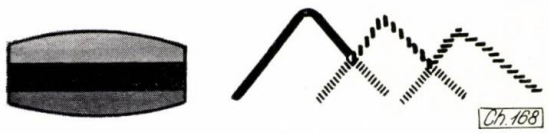


Fig. 7. Schichttabletten.

Aceste exemple, Duplex, Manteltabletten, Schichttabletten, reprezintă forme diferite de comprimate cu acțiune repetată. După ingerare, se observă inițial o concentrație mare, care scade repede și este urmată de un al doilea maxim, după un interval de timp. Avantajul terapeutic este posibilitatea de a ingera o singură tabletă în loc de două sau trei.

Enumerarea acestor forme nu este completă. Ea se rezumă doar la prezentarea diferitelor principii care se aplică mai mult în prezent. În viitorul apropiat, cercetătorii vor găsi, desigur, noi soluții pentru această problemă.

Metoda de control [7, 9, 10]

Pentru obținerea preparatelor farmaceutice cu acțiune prelungită este necesar un control riguros în tot timpul fazei de preparare.

În ceea ce privește tehnica de control *in vitro*, este necesar să existe o analogie de comportare între caracteristicile de dezagregare *in vitro* și *in vivo*; ar trebui reproduse artificial condițiile ambiante din tubul gastrointestinal, ceea ce practic este imposibil, avînd în vedere cunoștințele noastre limitate și condițiile variabile referitoare la timpul de retenție, *p*H, concentrația enzimatică și prezența alimentelor. Este necesară stabilirea unei relații între valorile găsite *in vitro* și *in vivo*. Diferitele procedee derivă, în general, de la metoda prevăzută în Farmacopeea S.U.A., pentru determinarea timpului de dezintegrare a comprimatelor și a capsulelor normale. Preparatul este supus la o agitare moderată și este menținut la 37°C, timp suficient, întîi în suc gastric artificial (*p*H = 1,2 — 1,5) și apoi în suc intestinal artificial (*p*H = 7,4 — 7,6). În lichidul care conține porțiunea dezintegrată sau în porțiunea intactă a comprimatului se determină cantitativ medicamentul prezent la intervale regulate de timp.

Metodele *in vitro* servesc la identificarea preparatelor cu cedare prea rapidă sau prea lentă și la controlul de laborator, pentru a garanta uniformitatea producției; la efectuarea controlului *in vivo* pot fi folosite curbele de absorbție plasmatică, ceea ce nu este întotdeauna ușor realizabil, pentru că nu există metode analitice satisfăcătoare pentru determinarea cantității de medicament în sînge; pe de altă parte, în unele cazuri, concentrația din sînge nu este în raport direct cu activitatea farmacologică.

Au fost propuse de asemenea metode de control radiografic. Cu ajutorul acestor metode se poate

urmări dezintegrarea *in vivo*, administrînd preparate cu acțiune prelungită, care conțin izotopi radioactivi (ex.^{24}Na); cu ajutorul contoarelor Geiger se controlează apoi dezintegrarea medicamentului în intestin și difuzarea sa în țesuturi.

Recent s-a propus o metodă de control *in vivo* bazată pe încorporarea fluoresceinei în preparate, dozînd-o apoi în lichide biologice.

În această problemă, concluziile vor fi hotărîte de cercetările clinice, necesare pentru a determina efectul terapeutic real al preparatului, concentrația în sînge a medicamentului, durata de acțiune și eventualele efecte secundare.

Partea experimentală *

Dintre numeroasele substanțe care pot fi administrate sub formă de preparate cu acțiune prelungită, a fost ales acidul feniletilbarbituric (luminal), deoarece, în general, somniferele se administrează în forme retardate, și în cazul acidului feniletilbarbituric diferența dintre doza terapeutică și doza toxică este mare.

Doza terapeutică pentru o dată este de 0,10 g și pentru 24 de ore, 0,30 g. Doza maximă admisă pentru o dată este de 0,30 g.

Principiul aplicat la prepararea acestui produs este același ca la tabletele retard. Conform acestui principiu, medicamentul este repartizat în două sau trei tipuri de granule, dintre care una rămîne neretardată, constituind doza de atac, iar celelalte două se retardează diferit, pentru a crea un nivel terapeutic cît mai constant posibil.

Aceste trei feluri de granule, diferit colorate, se amestecă și se comprimă.

Modul de lucru

Una dintre formulele aplicate și care a dat rezultate satisfăcătoare este cea arătată în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea substanței	Granula I	Granula II	Granula III
Acid feniletilbarbituric	0,100	0,100	0,100
Lactoză	0,040	0,042	0,040
Zahăr	0,018	—	—
Stearină	0,006	0,030	0,030
Talc	0,006	0,008	0,010
Acetoftalat de celuloză	—	0,080	0,170
Ceară	—	—	0,020
Total	0,170	0,269	0,370

1 comprimat = 0,80 g

Granula I

Se face un amestec omogen din acid feniletilbarbituric, lactoză și zahăr; se granulează cu soluția alcoolică de stearină și se usucă în uscător la circa 35—40°C. Această granulă nu se colorează.

Granula II

În stearina topită se încorporează acidul feniletilbarbituric. După răcire, amestecul se trece prin sita de dimensiunea IV (F.R. VII). Separat se prepară o soluție acetonică din 30% acetoftalat de celuloză, colorată în galben. În cantitatea necesară de soluție A.F.C. se suspendă lactoza și amestecul de acid feniletilbarbituric obținut. După evaporarea acetonei, amestecul se trece prin sita de dimensiunea III (F.R. VII). Se usucă în uscător la 35—40°C.

Granula III

Se lucrează în aceleași condiții ca și în cazul granulei II, cu remarca că acidul feniletilbarbituric se încorporează în amestecul topit de ceară și stearină. Această granulă se colorează în roșu. După uscare, toate cele trei granule se trec din nou prin sita de dimensiunea III (F.R. VII), se pudrează cu cantitatea corespunzătoare de talc și se comprimă; se obține un comprimat cu aspect pestriț.

★

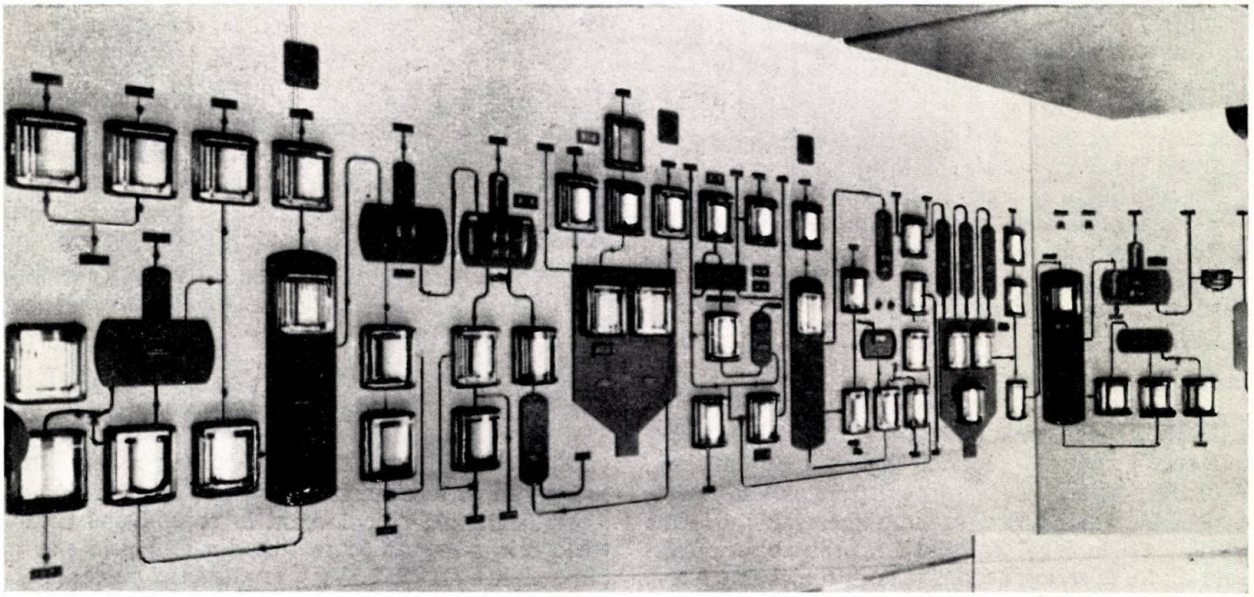
Scopul acestei lucrări a fost de a prezenta o privire de ansamblu asupra acestui capitol modern de farmacie galenică, concretizat printr-o parte experimentală, care va fi dezvoltată și aprofundată în viitor.

Bibliografie

1. Münzel, K. În: Archiv der Pharm. 293 65 nr. 8, aug. 1960, p. 766.
2. Long, E. În: Schweiz. Apoth. Zeit. **96**, nr. 43, 1958, p. 773.
   Stempel, E. În: J.A.P.A. Pr. Rd. **20**, nr. 334, 1959, p. 393.
3. Abrahams, A. și Linnell, W. H. În: Lancet **2**, 1957, p. 1 347 (vezi ind. bibl. 9).
4. Blythe, R. H. În: Drug. Standards **26**, 1958, p. 1 (vezi ind. bibl. 9).
5. Micciche, G. În: Boll. chim. farm. **94**, 1955, p. 485 (vezi ind. bibl. 9).
6. Ettore, E. În: Il Farmaco Ed. Pr. **12**, 1957, p. 57.
7. Zilli, A. În: Boll. Chim. Farm. **100** nr. 12, dec. 1961, p. 134.
   Elmer, B., Vliet. În: Drug Stand. **27**, 1959, p. 97; C. 1960, 8271.
8. *** Remington's Practice of Pharmacie Ed. XII, 1961, p. 499.
9. Lazarus, J. și Cooper M. În: J. Pharm. and Pharm. **11**, 1959, p. 257;
   Kalman, L. În: Gyogyszereszet **4**, 1960, p. 75.
10. Nosoviţkaia, S. A. În: Med. Prom. **14**, nr. 8, aug. 1960, p. 6.
    *** Brev. R.F.G. 1080265/60; R. J. Him. **23** *L*, 1961, p. 380.
    *** Brev. R.F.G. 1076329/60; Cl. 30 h 9 02 O.S.I.
    *** Brev. R.F.G. 1001456/57; C.A. **53**, 1959, 22765*g*.
    *** Brev. S.U.A. 2953497/60; R. J. Him. **19** *L*, 1961, 354.
    *** Brev. S.U.A. 2805977/57; C.A. 52, 1958, 1557*a*.
    *** Brev. brit. 793475/58; C.A. **52**, 1958, 17632*c*.
11. Eino Nelson. În: J.A.P.A. Sci. Ed. **46**, 1957, p. 572.
    Jack, D. În: Comm. Section Pharm. Ind. Congres F.I.P. 1960.
12. *** Brev. R.F.G. 1088192/61 30 h. 9/02, O.S.I.
13. Casadio, S. Tecnologia farmaceutica, Milano 1960.
    Falck, W. În: Pharm. Ind. **22**, 1960, p. 441.
14. *** Brev. S.U.A. 2738303/56; C.A. **50**, 1956, 11621*f*.
    *** Brev. S.U.A. 2963402/60; R.J. Him. **24** *L*, p. 1961, 434.
15. *** Brev. S.U.A. 2793979/57; R. J. Him. 1960, 6 234.
    *** Brev. S.U.A. 2853420/58; C.A. 1959, **53**, 3 612*i*.
    *** Brev. belgian 554496/60 A. 61 K. O.S.I.
16. *** Brev. S.U.A. 2887438/59; R. J. Him. 1960, 97 811.
    *** Brev. belgian 556141/60 A. 61 K. O.S.I.
    *** Brev. franc. 1249216/60 A 61 K. O.S.I.
    *** Brev. S.U.A. 2809916 R. J. Him. 1959, 83 340.
    *** Brev. S.U.A. 2809917 R. J. Him. 1959, 83 340.
    *** Brev. S.U.A. 2809918 R. J. Him. 1959, 83 340.
17. *** Brev. brit. 808014/59; C. 1960, **131**, 7 606.
18. Chaudhry N. C. și Saunders, L. În: J. Pharm. and Pharm. **8**, 1956, p. 975.
    Saunders, L. În: J. Chem. Soc. 1950, 2 915; C.A. 1951, **45**, 1 839*c*.
    *** Brev. S.U.A. 2498687 50; C.A. 1950, 44; 4 207*c*.
    *** Brev. elvețian 347942 60; 30*h*. 2 36 O.S.I.
    Schweiz. Apoth. Zeit. **98**, 1960, p. 725.
19. Cavalito, S. J. În: J.A.P.A. Sci. Ed. 47, 1958, p. 165.
20. Münzel, K. și Büchi, J. Galenische Prakticum 1959.

* Lucrările legate de controlul analitic au fost efectuate de tov. Ruxandra Simionovici și Gabriella Mihalca.

Fig. 1. Tablou cu aparate amplasate în schema mnemonică.



CONDUCEREA CENTRALIZATĂ A PROCESELOR CHIMICE DE FABRICAȚIE. CAMERE DE COMANDĂ

I. Stăncioiu și Gh. Ianculescu

Industria chimică actuală este caracterizată prin procese tehnologice continue, în care viteza de desfășurare a reacțiilor este mult mărită datorită presiunilor și temperaturilor de lucru mari, folosirii unor catalizatori mai activi, precum și condițiilor de desfășurare a proceselor în apropiere de regimurile optime. Aceste condiții noi, caracteristice tehnologiilor chimice moderne, au impus pe de o parte construirea unor utilaje de mare productivitate și capacitate, iar pe de altă parte introducerea pe scară largă a automatizării, fără de care conducerea și controlul desfășurării acestora au devenit de neconceput.

Această dezvoltare, mereu crescîndă, a tehnicii proceselor chimice de fabricație a pus omul în situații din ce în ce mai dificile în ceea ce privește participarea sa la efectuarea proceselor tehnologice, atît prin utilizarea forței fizice cît și a capacității de a supraveghea și conduce procesul.

Față de procesele de fabricație din trecut, cînd operatorul uman era nevoit să supravegheze funcționarea utilajelor prin urmărirea indicațiilor cîtorva aparate amplasate unele lîngă altele și a unor analize de laborator efectuate periodic, procesele actuale, prin multitudinea parametrilor care trebuie controlați simultan și prin continuitatea cu care trebuie efectuate analizele de calitate, au impus centralizarea controlului și comenzilor de desfășurare a acestor procese. Realizarea practică a acestor centralizări a dus la crearea așa-ziselor camere de comandă, încăperi izolate de spațiile de producție, special amenajate, din care se supraveghează și se conduce desfășurarea proceselor de producție. Aceasta se realizează, pe de o parte, prin intermediul aparatelor convenționale special destinate — elementele de conducere a procesului respectiv —, care sînt de mai multe feluri, și anume:

— dispozitive de informare (aparate de măsurare, dispozitive de semnalizare a abaterilor parametrilor);

— dispozitive de comandă de la distanță a funcționării utilajelor și organelor de execuție;

— dispozitive de instituire a valorii prescrise;

și pe de altă parte prin:

— sisteme de telecomunicații pentru stabilirea legăturilor de cooperare între secții și puncte de conducere subordonate punctului central de comandă (telefonie directă, telespicher, televiziune, instalații radio;

— sisteme de transmitere a informațiilor la puncte superioare de conducere (stații dispecer, puncte centrale de prelucrare a datelor).

Transmiterea informațiilor de la procesul tehnologic la camera centrală, precum și a comenzilor de la camera centrală la locul de producție implică folosirea unor sisteme de transmisie la distanță, care pot fi de mai multe feluri, și anume:

— sisteme pneumatice, pînă la o distanță de 300 m;

— sisteme electrice, pînă la o distanță de 5 km;

— sisteme de radio și telefonie, practic pînă la orice distanță;

— sisteme hidraulice, pînă la o distanță inferioară celei la care se folosesc sistemele pneumatice.

Tendința actuală este folosirea combinată a avantajelor sistemelor enumerate anterior, ca, de pildă, transmiterea electrică a valorilor măsurate și execuția pneumatică a comenzilor.

Sistemele hidraulice sînt astăzi relativ puțin utilizate în industria chimică, și anume, în special, atunci cînd pentru execuția comenzilor sînt necesare forțe de valori ridicate.

Realizarea conducerii centralizate a proceselor permite, pe de o parte, utilizarea de aparate secundare în construcții normale (care sînt mai ieftine decît aparatele în execuție protejată), iar pe de altă parte asigură condiții normale de muncă personalului operator, care este scos din zona periculoasă de fabricație.

Conducerea procesului dintr-o cameră de comandă, folosind mijloace convenționale de automatizare, se face prin instituirea valorilor prescrise ale parametrilor reglați ce determină calitatea procesului. În prezent, această operație este executată de către personalul operator, dar pentru viitorul apropiat se conturează nivelul cel mai avansat de automatizare, în care controlul și reglarea automată a parametrilor procesului se vor face cu ajutorul aparatelor de analiză, pe baza unor criterii de calitate prestabilite, utilizînd mijloacele tehnicii de calcul.

În ultimul timp se utilizează tot mai mult instalațiile de prelucrare a informațiilor privind procesul. Valorile parametrilor ce determină mărimile tehnologice importante se convertesc sub formă digitală, se colectează, se imprimă, se contorizează, se fixează sub formă de fișe perforate sau se prelucrează într-un alt mod, în vederea calculelor. Pe baza acestor date se pot efectua bilanțuri economice și se pot da recomandări privind desfășurarea ulterioară a procesului de producție, în ultimă instanță elaborarea algoritmilor de producție.

Elementele destinate conducerii proceselor se amplasează pe tablouri și pupitre, de la care operatorii conduc desfășurarea proceselor de fabricație.

Pentru o exploatare ușoară și operativă a elementelor de conducere, acestea se amplasează în mod judicios, pentru a asigura operatorilor:

— o vizibilitate bună a indicatoarelor aparatelor și a lămpilor de semnalizare;

— o detectare rapidă a locului de apariție a unui defect în instalație;

— posibilitatea efectuării comenzilor pe cît posibil de la locul de supraveghere.

Pentru aceasta, amplasarea aparatelor pe panouri se face cu schema tehnologică simbolizată (prin vopsire sau elemente aplicate în relief — scheme mnemonice), printr-o iluminare corectă a panourilor și pupitrelor, printr-o amplasare geometrică convenabilă a pupitrelor față de panouri.

Clasificarea camerelor de comandă

Din punct de vedere constructiv, camerele de comandă se pot clasifica astfel:

— *camerele de comandă interioare*, cu supraveghere directă, sînt încăperi amenajate în hale industriale, în general cu pereți ușori, pentru protecția contra prafului, zgomotului, mediului nociv. Exemplu: cabinele de comandă din industria anorganică (îngrășăminte fosfatice, acid sulfuric, metalurgie neferoasă);

— *camerele de comandă interioare izolate* sînt încăperi integrate în construcțiile industriale sau grupuri sociale, complet izolate de spațiile de producție prin ziduri normale. Exemplu: camerele de comandă din industria organică (materiale plastice, fibre sintetice, produse petrochimice, cauciuc sintetic);

— *stațiile de comandă* sînt clădiri destinate special acestui scop, deservind, în general, o singură instalație în aer liber. Exemplificări se pot da din industria petrochimică, ca fabricația stirenului, etilenei etc.;

— *stațiile de comandă complexe* sînt clădiri independente care deservesc un complex de procese tehnologice. Din punctul de vedere al funcțiunii, pot fi și centre de prelucrare a informațiilor cu scop tehnologic sau economic, dotate cu mașini de conducere automată etc.

Dimensionarea camerelor de comandă

Într-o cameră de comandă dotată cu mijloace de automatizare convenționale se amplasează:

— panouri ce formează tabloul (tablourile) central, pe care se montează elemente de conducere (aparate secundare de informare, cuprinzînd eventual și dispozitive de instituire a valorilor prescrise, precum și dispozitive de semnalizări);

— pupitre, pe care se montează în general dispozitivele de comandă la distanță și dispozitivele de semnalizare de funcționare pentru utilajele comandate frecvent;

— elemente și tablouri anexe: tablouri electrice de alimentări (sau relee de semnalizare și blocaj), stelaje pe care se montează elemente din circuitele de reglare (contoare, blocuri de raport, dispozitive de semnalizare etc.).

Într-o cameră de comandă, dotată cu mijloace de calcul și prelucrare a datelor, se pot găsi mașini centralizatoare de date, mașini centralizatoare de date și semnalizare, mașini de prelucrare a datelor, mașini de conducere automată a proceselor.

Dimensiunile camerelor de comandă sînt determinate de gabaritele aparaturii de automatizare respective.

În ceea ce privește dimensionarea prealabilă a camerelor de comandă dotate cu mijloace convenționale, se folosește noțiunea de « lungime echivalentă de panouri », care constituie chiar lungimea tabloului central, în cazul în care se folosesc panouri tipizate.

Numărul, gabaritul și modul de amplasare a aparatelor secundare pe panouri determină lungimea totală a tabloului central.

Lungimea acestuia, împreună cu numărul și dimensiunile pupitrelor duc la dimensionarea geometrică a camerelor de comandă, numărul de pupitre și dimensionarea lor fiind în funcție de gradul de automatizare ales, de caracterul procesului din punctul de vedere al supravegherii și al comenzilor.

În ceea ce privește modul de amplasare a aparatelor secundare pe panouri, distingem:

a) *Tablou cu aparate amplasate în schema mnemonică.* Schema tehnologică este simbolizată aparent (material plastic, metal etc.), iar aparatele și lămpile

de semnalizare sînt plasate pe locurile unde intervin în fluxul tehnologic (fig.1).

b) *Tablou cu aparate și schemă mnemonică.* Schema tehnologică, simbolizată împreună cu lămpile de semnalizare, este plasată deasupra panourilor (sau la partea superioară a panourilor), iar aparatele corespunzătoare punctelor de control din schemă, dedesubt (fig. 2).

Se utilizează și alte variante ale acestui mod, și anume:

— schema mnemonică la mijlocul tabloului central, pe cîteva panouri, iar aparatele secundare — în ordinea fluxului tehnologic — de o parte și de alta a schemei mnemonice;

— schema mnemonică pe pupitru, iar aparatele secundare amplasate pe panouri, tot în ordinea fluxului tehnologic.

c) *Tablou cu aparate, fără schemă mnemonică.* Lungimea echivalentă se determină prin formula:

$$L_e = \frac{N_e}{N_s} \text{ (m)},$$

în care:

L_e este lungimea echivalentă în m a panourilor (tabloului central);

N_e — numărul echivalent de aparate secundare;

$N_s \frac{\text{aparate}}{\text{m}}$ — densitatea de aparate echivalente pe 1 m de tablou.

Numărul echivalent de aparate secundare este numărul total al aparatelor secundare unificate (de exemplu, pentru sistemul AUS, 160 × 190) și al celorlalte aparate echivalente la dimensiunea aparatelor secundare unificate.

Densitatea de aparate echivalente este funcție de: înălțimea tipului de panou utilizat; gabaritul aparatelor secundare unificate; modul de amplasare a aparatelor, așa cum s-a indicat.

Exemplu:

$N_s = 7 \ldots 9 \frac{\text{ap.}}{\text{m}}$ pentru:

— tabloul tip cu $H = 2\,200$ (2 000);

— sistemul unificat pneumatic AUS sau SRUP — I.I.S. «Automatica» (aparate cu gabarit 160 × 190);

— modul de amplasare în schemă mnemonică.

Valoarea precisă a lui N_s depinde de gradul de complexitate al schemei tehnologice.

Echivalarea celorlalte tipuri de aparate neunificate, care se amplasează pe panouri, la dimensiunile aparatelor unificate se face prin raportarea suprafețelor ocupate pe panou de cele două tipuri de aparate.

Condiții tehnice privind construirea și amenajarea camerelor de comandă

Dată fiind importanța deosebită a camerelor de comandă, întrucît din acestea se asigură conducerea efectivă a procesului de fabricație, execuția acestora trebuie să asigure condiții optime pentru desfășurarea muncii operatorilor și, în același timp, cele mai bune condiții pentru funcționarea aparatelor secundare.

Pentru satisfacerea acestor deziderate la construirea și amenajarea camerelor de comandă, se fac următoarele recomandări:

1. Arhitectura și construcția

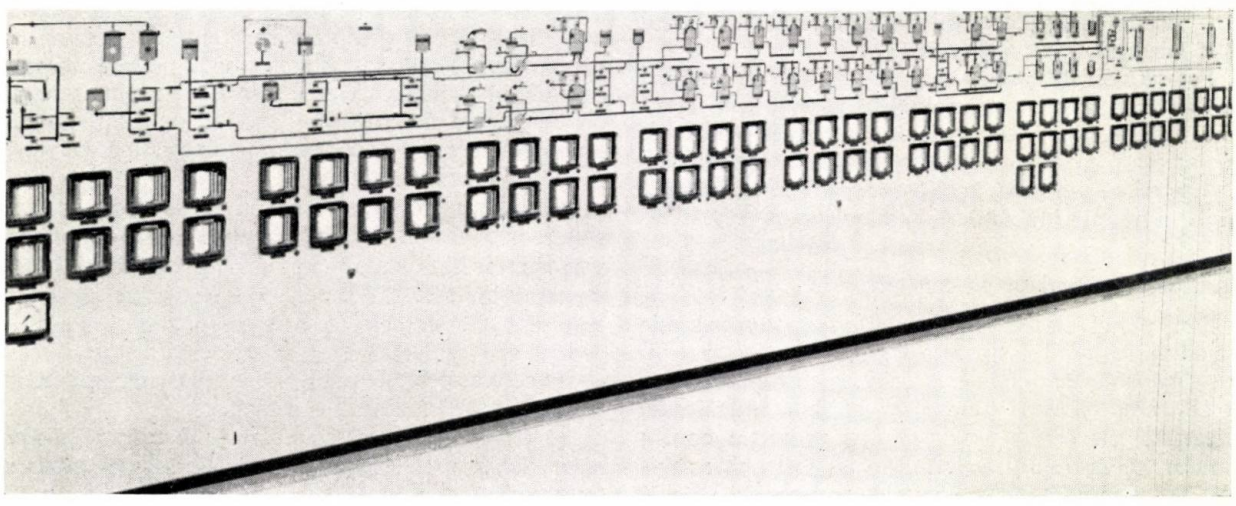
a) Amplasarea relativă față de ansamblul instalațiilor deservite și izolarea față de mediu cu caracter special

— Camerele de comandă se amplasează pe cît posibil în centrul de greutate al instalațiilor deservite, pentru a se asigura o lungime minimă a legăturilor între traductoarele locale și dispozitivele de execuție și aparatele din camera de comandă.

— Camerele de comandă se scot din zonele periculoase ale instalațiilor industriale (zona cu posibilitate de apariție a amestecurilor explozive, trepidații și zgomote puternice).

— Camerele de comandă se izolează de mediile de fabricație prin măsuri constructive corespunzătoare, pentru a se evita pătrunderea mediilor de fabricație

Fig. 2. Tablou cu aparate și schemă mnemonică plasată la partea superioară a tabloului central.



ce ar putea da amestecuri explozive, acțiune corosivă sau toxică, temperaturi ridicate sau aer încărcat cu praf sau vapori de apă.

Pentru evitarea pătrunderii amestecurilor explozive sau toxice în camerele de comandă cu trecere către aceste medii, se recomandă menținerea acestora sub o ușoară suprapresiune de aer curat (prin sistemul de ventilație), de circa 2—3 mm C.A.

— Prin camera de comandă se vor evita treceri de conducte cu fluide tehnologice sau sanitare.

b) Construcția propriu-zisă a principalelor tipuri de camere

Forme recomandate. Forma camerelor de comandă depinde de lungimea panourilor de amplasat și de modul de amplasare a acestora față de pupitre și de celelalte elemente, tablouri electrice etc.

În literatura de specialitate și în practică se întîlnesc, de obicei, camere dreptunghiulare, rotunde și eliptice.

Forma cea mai indicată pentru camera de comandă este cea dreptunghiulară, cu raportul dimensiunilor de maximum 3 : 1. Această formă dă posibilitatea amplasării panourilor în așa fel încît un operator (sau mai mulți din mai multe puncte) să supravegheze panourile pe o rază vizuală pînă la 6 m.

Iluminat natural. Camera se va amplasa în cadrul construcției industriale a grupului social sau ansamblului de clădiri, în așa fel încît să primească lumină naturală, pe cît posibil, tot timpul zilei.

Ferestrele se vor practica de preferință numai într-o singură parte, și anume pe latura mare a camerei. Panourile se vor amplasa întotdeauna cu fața către ferestre.

La amplasarea camerelor de comandă, atît în interiorul construcțiilor industriale cît și izolat, se va evita însorirea, obținîndu-se în interior o lumină de zi constantă, cu valori medii de 200—300 lucși. Raportul suprafață de fereastră/suprafață de pardoseală va fi de minimum 1/3.

Accesul în camerele de comandă se va practica astfel încît să se evite intrarea direct din afară.

Datorită destinației speciale a camerelor de comandă, nu este posibilă admiterea trecerilor din camera de comandă către alte categorii de încăperi.

Construcția plafonului. Înălțimea camerelor de comandă este determinată de modul construcțiilor industriale sau al grupurilor sociale în care se integrează. În funcție de dimensiunea camerei, cele mai potrivite înălțimi sînt: 3; 3,6; 4,8 m. În cazul cînd se depășește această înălțime, se recomandă practicarea unui plafon ușor din rabit sau sticlă mată.

Construcția planșeului. Aceasta depinde de amplasarea camerei de comandă pe verticală și de numărul de cabluri și conducte aferent aparatelor secundare, practicîndu-se în general planșeul dublu, fie pe toată suprafața camerei de comandă, fie numai în spatele tablourilor de comandă.

c) Amplasarea geometrică a elementelor din camerele de comandă

Amplasarea elementelor, atît ale instalației de automatizare (tablouri și pupitre cu aparatură convențională, blocuri ale dispozitivelor de calcul, panouri electrice și cabluri de legătură), cît și ale instalațiilor de încălzire, ventilație și iluminat, trebuie astfel făcută încît să se asigure o deservire comodă a instalației de automatizare. În principiu trebuie avute în vedere următoarele:

— o vizibilitate bună a aparatelor indicatoare;

— efectuarea de comenzi fără deplasări frecvente ale operatorilor de la locul de supraveghere;

Tabela 1

TIPUL CONSTRUCTIV AL CAMEREI DE COMANDĂ PENTRU PRINCIPALELE RAMURI ALE INDUSTRIEI CHIMICE

Tipul camerei de comandă	Categorii de industrii	Observații
Camere interioare cu supraveghere directă	Industria anorganică — îngrășăminte fosfatice — acid sulfuric Metalurgia neferoasă	Pentru îngrășăminte fosfatice și acid sulfuric de camere cu pereți de sticlă amenajate la platformele de deservire
Camere interioare izolate	Industria anorganică — îngrășăminte azotoase Industria organică — materiale plastice, fibre sintetice — cauciuc sintetic	Integrate în grupuri sociale sau în construcții industriale În cazul amenajării în construcții industriale cu mediu exploziv cu intrări prin camere-tampon
Stații de comandă	În general, pentru instalații în aer liber de profil organic sau anorganic Realizări — industria petrochimică (stiren, etilenă, reformare catalitică etc.)	Clădiri amplasate convenabil și cît mai central
Stații de comandă complexe	Pentru combinate cu profil organic sau anorganic	Clădiri amplasate convenabil și cît mai central

— montajul și demontajul aparatelor să poată fi făcute individual;

— posibilitatea ca traseul conductelor și cablurilor să poată fi urmărit în caz de deranjare;

— un iluminat natural și artificial care să nu deranjeze operatorii;

— o încălzire care să protejeze aparatele de influența directă a căldurii asupra lor;

— o ventilație corespunzătoare.

Se pot face următoarele recomandări:

1. Pupitrul sau pupitrele se vor amplasa în fața panourilor, astfel încît distanța maximă dintre locul de supraveghere (pupitru) și panouri să nu depășească 6 m.

2. La coloritul camerelor de comandă trebuie să se țină seama de influența psihologică pe care acesta o are asupra operatorilor.

3. Distanța între fața panourilor și axa pereților camerei (pereții din spatele panourilor) se recomandă să fie de 1,50—2,00 mm.

4. Elementele auxiliare — tablouri electrice cu relee sau de ameliorare, stelaje cu blocuri pneumatice, filtre — reductoare se montează în spatele panourilor.

5. Intrarea în spatele panourilor se face de obicei prin uși metalice integrate în ansamblul panourilor.

6. Încălzire — ventilație. În camera de comandă este necesar a se realiza condiții normale de temperatură, umiditate și puritate a aerului (temperatura 20—25°C, umiditatea 60—65%, lipsa de praf sau de alte impurități nocive, toxice sau care ar da amestecuri explozive). Marcarea elementelor instalației de încălzire — ventilație este o condiție pentru asigurarea unui aranjament cît mai aspectuos al camerei de comandă.

Din practica industrială se recomandă folosirea următoarelor sisteme de încălzire și ventilație:

a) Încălzire cu aer cald filtrat. Se recomandă în cazul cînd este necesară protecția contra pătrunderii mediului cu pericol exploziv, corosiv sau toxic, prin acest sistem asigurîndu-se și o suprapresiune de 2—5 mm C.A.

b) Încălzire prin panouri radiante, amplasate în plafon sau în pereți;

c) Instalații de climatizare automată, recomandate în toate cazurile cînd este necesară menținerea precisă a temperaturii și umidității (pentru instalații de automatizare cu mașini de calcul sau medii cu variații mari de temperatură și umiditate).

2. Iluminatul electric

Pentru realizarea iluminatului electric, se va ține seama de amplasarea în spațiu a elementelor din camera de comandă, de culoarea lor și de direcția din care vine lumina de zi, urmărindu-se, pe cît posibil, menținerea unghiului de incidență și a umbrelor pe care le dă lumina de zi. Se mai recomandă:

— asigurarea unui nivel de iluminare ridicat, de 400 pînă la 1 000 lucși.

— iluminarea uniformă a spațiului camerei de comandă, coeficientul de uniformitate fiind:

a) în planul panourilor și pupitrelor $\frac{E_{min}}{E_{med}} \geqslant 0{,}70$;

b) în toată încăperea $\frac{E_{min}}{E_{med}} \geqslant 0{,}5$;

— evitarea fenomenului de orbire directă și reflectată prin ecranarea și amplasarea judicioasă a suprafețelor luminoase și prin limitarea strălucirii lor;

— alegerea unor culori pentru suprafețele predominante, ca: plafon, pereți, pardoseală, panouri, pupitre, mobilier, cu coeficienți de reflecție apropiați, pentru evitarea unor contraste supărătoare de strălucire;

— folosirea sistemului de iluminat difuz dat de suprafețe difuzate de dimensiuni mari sau de iluminarea indirectă;

— folosirea de surse luminoase cu un spectru luminos cît mai apropiat de cel al luminii de zi.

3. Alimentarea cu utilități

Pentru toate tipurile de camere de comandă sînt necesare racorduri la rețelele combinatului, ale uzinei sau ale instalației, astfel:

— energie electrică;

— aer comprimat.

a) Alimentarea cu energie electrică

Energia electrică este necesară pentru iluminat, alimentarea aparatelor secundare, acționarea sau funcționarea înregistratoarelor, alimentarea schemelor de semnalizări, a schemelor de comandă și interblocări.

În general, pentru toate aceste alimentări este necesar curentul alternativ de 220 V ± 5% și 50 Hz.

Alimentarea cu energie electrică a camerelor de comandă se poate face:

— în comun: pentru iluminat și pentru aparatele electrice, de la distribuția de lumină cea mai apropiată, avînd asigurată amplasarea automată a unei surse de rezervă (de aceeași tensiune și frecvență) în caz de avarie a alimentării normale; în această alternativă alimentarea aparatelor electrice se recomandă să se facă printr-un transformator de separare instalat în camera de comandă, al cărui secundar va fi izolat față de pămînt;

— separat: pentru iluminat de la distribuția de lumină cea mai apropiată (cu asigurarea iluminatului de siguranță în caz de avarie în sistem); iar pentru aparate, dintr-o rețea separată de tensiune operativă (tensiune de comandă), alimentată printr-unul sau mai multe grupuri convertizoare, care asigură alimentarea neîntreruptă, pentru o durată determinată de datele de bază ale proiectului, a circuitelor de comandă (ale contactoarelor), de semnalizare și de măsură, după întreruperea alimentării din sistem.

b) Alimentarea cu aer comprimat

Racordul se face la rețeaua de aer comprimat a instalației, uzinei, complexului — destinată special acestui scop. Aerul comprimat trebuie să fie lipsit de urme de praf, de ulei sau de apă, conform normativelor (de construcție a aparatelor).

Se recomandă ca alimentarea aparatelor secundare din camera de comandă să se facă printr-un singur sistem de filtru reductor (regulator de presiune), iar distribuția aerului de joasă presiune să se facă în inel.

c) Alte utilități

Pentru stații de comandă, în afară de alimentarea cu aer comprimat și cu energie electrică, se prevăd alimentările cu utilități uzuale pentru clădiri:

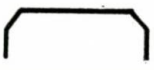
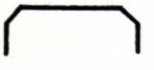
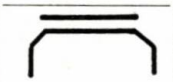
— cu energie termică pentru încălzit;

— cu energie electrică trifazată pentru acționările necesare (ventilație, atelier de reparații curente);

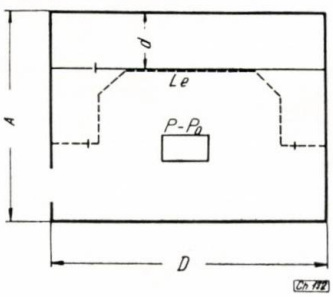
— cu apă, pentru grupul sanitar.

Tabela 2

DIMENSIUNILE CAMEREI DE COMANDĂ

Tip	Dimensiunile camerei de comandă: deschiderea pe faţadă D,m — construcţii industriale	Dimensiunile camerei de comandă: deschiderea pe faţadă D,m — construcţii sociale	Dimensiunile camerei de comandă: adîncimea A, m — construcţii industriale	Dimensiunile camerei de comandă: adîncimea A, m — construcţii sociale	Dimensiunile camerei de comandă: înălţimea, m	Lungimea echivalentă de tablou L_e, m	Modul de amplasare a tabloului (panouri)	Anexele camerei de comandă, m²	Distanţa d (m) panou perete fund	Tip pupitre
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
I	6–7,5	2×3,60= 7,20 2×4,20= 8,40	4,5–6–7,5	4,8–6–7,20	3,00	5–6,5		—	1,5	*P*
II	9	3×3,60=10,80 2×4,20= 8,40	6–7,5	6–7,20	3,00	8–10		9–12	1,75	*P*
III	12	3×4,20=12,60	6–7,5–9	6–7,20–9,60	3,00–3,60	10–13–16		12–15	1,75	*P*
IV	15	4×3,60=14,40 4×4,20=16,80	7,5–9	7,20–9,60	3,00–3,60	16–19		12–15	1,75	2*P* sau P_0
V	18	5×3,60=18,00 4×4,20=16,80	7,5–9	7,20–9,60	3,00–3,60	19–22		15–20	2,00	2*P* sau P_0
VI	21	6×3,60=21,60 5×4,20=21,00	9–12	9,60–12	3,60–4,80	25–28		20–24	2,00	2*P*

P — pupitre pentru o persoană; P_0 — pupitru pentru două persoane.



Tipuri de camere recomandate

În urma experienţei de proiectare şi execuţie a camerelor de comandă, s-a constatat necesitatea unei sistematizări, care să permită alegerea, proiectarea şi construirea tipurilor de camere de comandă cele mai adecvate din punctul de vedere al asigurării celor mai bune condiţii tehnice.

Se propune, ca prima fază, sistematizarea dată în tabela 2, avînd la bază următoarele criterii:

— modularea construcţiilor industriale şi sociale pe verticală — 0,60 m;

— modularea pe orizontală a construcţiilor industriale — 1,50 m şi sociale — 1,20 m;

— dimensiunile standardizate ale elementelor de construcţie (portante, finisaje etc.);

— lungimea echivalentă a panourilor necesare tabloului central, determinată pentru dimensiunile tipizate ale panourilor şi pentru tipul de aparate folosit curent.

Concluzii

În ansamblul instalaţiilor industriale chimice, camerele de comandă ocupă un loc primordial, îndeplinind un rol esenţial în ceea ce priveşte conducerea însăşi a proceselor tehnologice.

De aceea, la proiectarea tuturor instalaţiilor din industria chimică modernă, dotate cu un grad de automatizare avansat, se va acorda o deosebită atenţie amplasării camerei de comandă — în centrul de greutate al instalaţiei respective —, precum şi dotării acesteia cu elementele de conducere necesare asigurării unei conduceri optime a procesului tehnologic respectiv. Se va ţine seamă, totodată, de dimensiunile constructive recomandate pentru camerele de comandă, urmărindu-se în acelaşi timp o construcţie îngrijită a acesteia, pentru a satisface nu numai cerinţele de ordin tehnic, dar şi cele de ordin psihologic, privind personalul operator din aceste camere de comandă.

Bibliografie

1. Streit, V, Balda, M. şi Krampera, M. Utilizarea reglării automate în industrie.Gostoptehizdat, Moscova, 1960.
2. *** Panelmation. Instrumentation panels by Taylor, Bulletin, 98441.
3. *** O uzină automată pentru prelucrarea produselor petroliere — camera centrală de comandă. În: Automation Progres, nr. 5, mai 1959.
4. *** Aspecte ale controlului centralizat în industria chimică. În: Chemical and process engineering, nr. 5, mai 1959.
5. *** Panouri şi pupitre de comandă centralizată (33 titluri). În: Fişa bibliografică 24635, I.D.T.

MEMBRANE DE SIGURANȚĂ. DOMENIUL DE UTILIZARE ȘI DIMENSIONAREA LOR

L. Knall și H. Caban

Membranele de siguranță sau membranele de rupere sînt dispozitive de protecție contra creșterii accidentale bruște a presiunii, pentru recipiente, utilaje și conducte. Ele constau dintr-o membrană care, în cazul creșterii presiunii peste o anumită limită, se rupe, dînd posibilitatea unei degajări rapide a fluidului din interior și protejînd astfel contra deteriorării recipientul, utilajul sau instalația.

Membrana de siguranță constă dintr-o placă, în general metalică, fixată între două flanșe, direct sau prin intermediul unui suport, placă care este mult mai subțire decît pereții recipientului și a cărei grosime este astfel aleasă încît să se rupă la o presiune dorită, eliberînd practic instantaneu toată secțiunea găurii flanșei.

În comparație cu supapele de siguranță, ele prezintă următoarele avantaje:

a) inerție minimă;

b) eliberează instantaneu o secțiune mare de curgere a fluidului;

c) închidere perfect etanșă, evitîndu-se scăpări de produse valoroase, toxice sau explozive;

d) nu se pot înțepeni (bloca);

e) se poate ușor evita coroziunea, prin alegerea potrivită a materialului;

f) nu conțin piese în mișcare, resoarte sau alte elemente care s-ar putea defecta în exploatare;

g) pot fi controlate sau înlocuite cu ușurință.

Membranele de siguranță au în schimb următoarele dezavantaje:

a) în cazul ruperii membranei, tot conținutul recipientului se pierde;

b) în momentul cînd membrana de siguranță s-a rupt, trebuie oprită toată instalația; ea va putea fi repusă în funcțiune abia după ce membrana ruptă a fost înlocuită cu una nouă.

1. Aplicații și domeniul de utilizare

Se impune folosirea membranelor de siguranță în următoarele cazuri:

1. Cînd în instalație sau utilaj poate să se producă brusc o suprapresiune, de exemplu prin explozie sau reacție puternic exotermă.

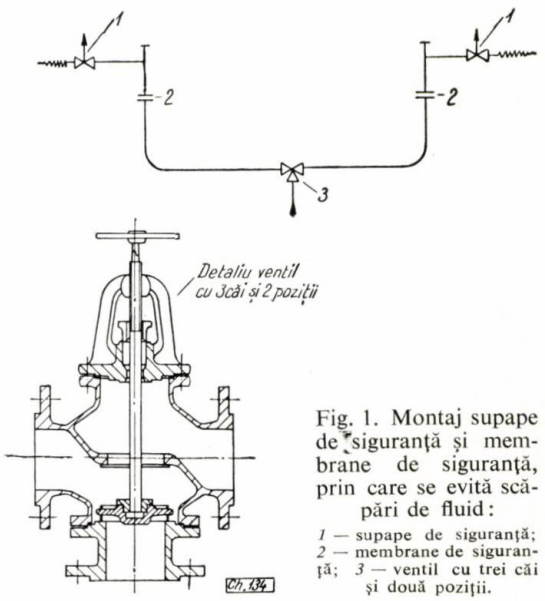


Fig. 1. Montaj supape de siguranță și membrane de siguranță, prin care se evită scăpări de fluid:
1 — supape de siguranță; *2* — membrane de siguranță; *3* — ventil cu trei căi și două poziții.

2. Cînd nu se cunosc sau nu se stăpînesc suficient reacţiile chimice.

3. Cînd supapele de siguranţă nu funcţionează sigur, din cauza eventualelor înţepeniri, depuneri, înfundări, coroziuni etc., sau cînd se cere o etanşeitate perfectă pentru a se evita pierderile de produs valoros. În aceste din urmă cazuri nu se renunţă la supapele de siguranţă, ci este recomandabil ca înaintea lor să se monteze o membrană de siguranţă. Un montaj care evită orice scăpări de produs valoros şi totodată permite înlocuirea membranei de siguranţă, fără oprirea procesului tehnologic, este arătat în figura 1.

4. Membranele de siguranţă nu oferă protecţie contra detonaţiilor, deoarece la detonaţii creşterea de presiune este practic instantanee, şi oricît de mare va fi suprafaţa membranei suprapresiunea nu poate fi diminuată în timp util.

II. Materiale de confecţionare

Materialul de confecţionare trebuie să corespundă următoarelor condiţii:

1. Proprietăţile mecanice ale materialului din care se confecţionează membranele de rupere trebuie să fie reproductibile. Din acest motiv se preferă metalele pure şi numai în anumite cazuri se utilizează aliaje sau materiale nemetalice.

2. Materialul pentru confecţionarea membranelor trebuie să fie ductil şi să permită o laminare în foi subţiri, de grosimi precise şi perfect uniforme.

3. Materialul trebuie să fie absolut rezistent la coroziune, în condiţiile de lucru, deoarece, din cauza grosimii mici a membranelor, chiar o slabă coroziune poate modifica sensibil presiunea de rupere. Drept soluţie pentru probleme speciale de coroziune se pot aplica pe membranele metalice straturi subţiri de protecţie anticorosivă (metale nobile, diverse materiale plastice etc.).

4. Materialul nu trebuie să-şi schimbe structura la temperatura de utilizare. Temperatura maximă pînă la care pot fi utilizate diverse materiale mai uzuale este arătată în tabela 1.

Tabela 1

TEMPERATURA MAXIMĂ DE UTILIZARE A MATERIALELOR PENTRU MEMBRANE DE SIGURANŢĂ

Nr. crt.	Materialul	Temperatura, °C
1	Aluminiu	100
2	Cupru	175
3	Nichel	400
4	Argint	120
5	Aur	80
6	Platină	400
7	Paladiu	300
8	Titan	300
9	Plumb	70
10	Aliaj monel	450
11	Oţel inoxidabil 18/8/Ti	300
12	Cauciuc	60

În afară de aceste materiale, se pot utiliza, în unele cazuri speciale, cînd între presiunea de regim şi presiunea de probă a utilajului este o diferenţă mare, cînd presiunea de regim este joasă (sub 3 ata) şi temperatura este aproape de cea normală (sub 50°C), membrane de siguranţă confecţionate din: tablă de oţel, tablă zincată, polietilenă sau alte materiale plastice, ultimele două putîndu-se utiliza numai la presiunea de regim sub 1,5 ata.

Membranele de siguranţă confecţionate din aceste din urmă materiale au toleranţe mari în ceea ce priveşte reproductibilitatea caracteristicilor mecanice. În afară de aceasta, materialele nemetalice îşi schimbă caracteristicile mecanice în timp şi deci trebuie schimbate mai des.

Dacă temperatura de regim depăşeşte pe cea maximă admisă pentru materialul respectiv (indicată în tabela 1), se poate adopta un montaj special, în care membrana este protejată termic cu o placă de azbest (fig. 2).

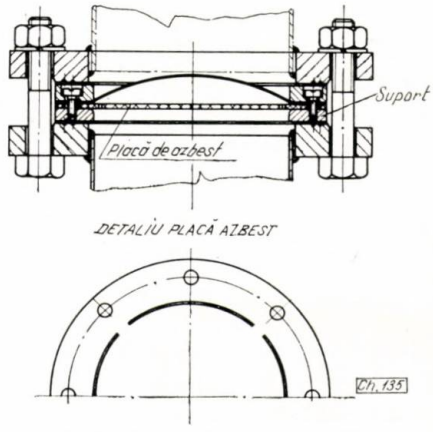


Fig. 2. Montaj pentru protecţia termică a membranei.

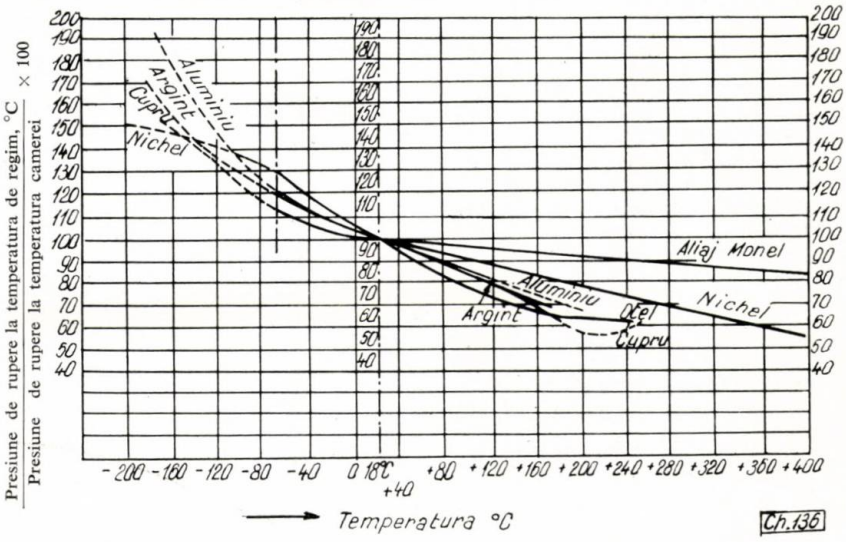


Fig. 3. Graficul efectului temperaturii asupra ruperii membranelor de siguranţă, pentru materialele cele mai uzuale:

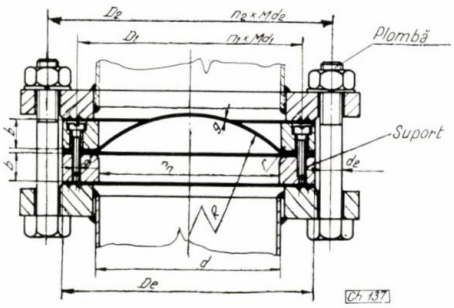
——— date experimentale; —— —— date calculate pentru temperaturi sub 0°C; – – – – domeniu nesigur pentru temperaturi ridicate.

De asemenea, se poate realiza protecția termică a membranei, prin răcirea ei prin exterior, cu un curent de aer sau de apă.

Presiunea de rupere a membranei scade cu creșterea temperaturii. În figura 3 se arată efectul temperaturii asupra ruperii membranelor de siguranță, pentru materialele cele mai uzuale.

Fig. 4. Montajul membranei cu rupere similară cu a recipientelor sferice.

Fig. 5. Montajul apărătorii contra schijelor.



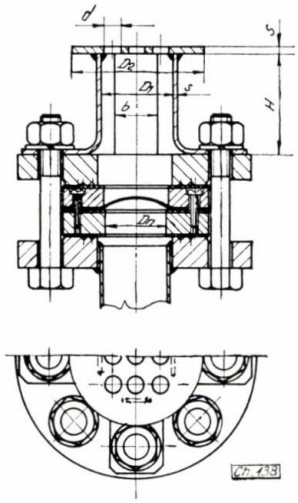
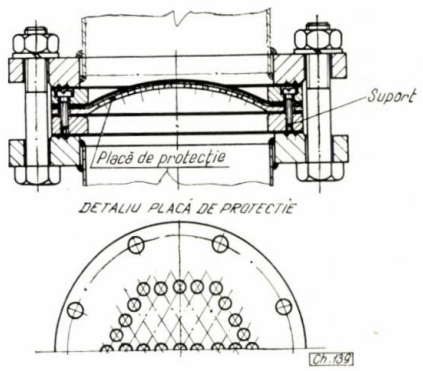


Fig. 6. Montajul pentru protecția la vid a membranei.



5. Raportul δ dintre presiunea de regim admisibilă și presiunea de rupere a membranei variază cu materialul și cu temperatura. Pentru materialele cele mai uzuale, acest raport este arătat în tabela 2.

Tabela 2

Material membrană	Valori maxime ale raportului δ		
	20°C	60°C	150°C
Aluminiu	0,70	0,40	—
Argint	0,60	0,50	—
Cupru	0,70	0,70	0,60
Nichel	0,95	0,90	0,90
Oțel inoxidabil 18/8/Ti	0,90	0,90	0,85

Valorile din tabelă se referă la condiții de lucru stabile și trebuie reduse apreciabil dacă presiunea de regim este variabilă.

Rezultă că aluminiul, argintul, cuprul etc. pot fi utilizate numai în cazurile cînd presiunea de rupere poate fi admisă mult mai mare decît presiunea de regim.

III. Montarea membranelor de siguranță

1. Membranele de siguranță se montează în general pe conducte și se fixează între flanșe. În aparate, recipiente sau utilaje, se montează tot pe conducte, în prelungirea racordurilor.

2. În figura 4 se arată un exemplu de fixare a membranelor de siguranță. Se aleg diametre normalizate corespunzătoare cu dimensiunile flanșelor. Este important ca suportul să aibă muchiile rotunjite în părțile de contact cu membrana, pentru ca aceasta să nu fie supusă la eforturi de forfecare. Materialul pentru suport și flanșă trebuie să fie, bineînțeles, rezistent la coroziune.

Cînd între presiunea de regim și presiunea de probă a utilajului este o diferență mare și cînd presiunea de regim nu depășește 3 ata, membranele de siguranță pot fi montate și direct între flanșe, fără intermediul unui suport special. Și în acest caz, muchiile interioare ale flanșelor ce vin în contact cu membrana trebuie rotunjite.

3. Membrana de siguranță trebuie montată cît mai aproape de locul în care poate să se formeze suprapresiunea sau să se declanșeze explozia, iar suprafața membranei se montează perpendicular pe direcția de propagare a exploziei.

4. Evacuarea fluidului se face în general în atmosferă. Dacă membrana de siguranță este montată în interiorul unei clădiri, se prevede, după membrană, o conductă de evacuare spre exterior, iar dacă fluidul este toxic sau foarte prețios, conducta de evacuare se leagă la un rezervor de avarie suficient de mare.

5. După membrană se prevede o apărătoare care să capteze schijele ce rezultă în urma spargerii membranei, dacă schijele pot periclita persoane, conform figurii 5.

6. Dacă în locul unde este montată membrana există posibilitatea formării vidului, chiar accidental, este necesar să se prevadă un dispozitiv special de protecție, conform figurii 6, deoarece membranele de siguranță, montate pentru suprapresiuni, nu rezistă la vid.

7. În cursul montajului, membrana de siguranță trebuie ferită de orice deteriorare mecanică care ar avea drept urmare o rupere prematură.

IV. Dimensionarea membranelor de siguranță

Dimensionarea membranelor de siguranță comportă două operații distincte, și anume:

1. Stabilirea diametrului necesar, în funcție de condițiile de exploatare: presiune, temperatură, volum de fluid ce trebuie evacuat într-un anumit timp etc. (dimensionarea tehnologică).

Tabela 3

LIMITE DE EXPLOZIE ȘI DATE DE CALCUL PENTRU AMESTECURI EXPLOZIVE ALE UNOR COMPUȘI CHIMICI CU AERUL LA 65°C ȘI LA 1 ATA

Nr. crt.	Denumirea compusului	Limite de explozie			Date de calcul pentru limita optimă		
		inferioară, % vol.	optimă, % vol.	superioară, % vol.	timpul pentru atingerea presiunii maxime, s	creșterea presiunii, kg/cm²/s	presiunea maximă rezultată, kg/cm²
1	Acetaldehidă	4,1	11	55	0,049	127	6,4
2	Acetonă	3,0	6	11	0,07	82	5,85
3	Acetilenă	2	13	81	0,0173	585	10,83
4	Alcool butilic	1,4	6	11,2	0,066	110	7,6
5	Alcool etilic	4,3	12	19	0,065	106	7,0
6	Alcool izopropilic	2,0	6,0	12	0,0725	91	6,8
7	Alcool metilic	7,3	15,0	36	0,060	103	6,48
8	Benzen	1,4	4	7,1	0,06	107	6,87
9	Benzină	0,8	2,5	5	0,06	106	6,4
10	Butan	1,9	5	8,5	0,056	116	6,87
11	Butirolactonă	3	8	12	0,043	131	5,64
12	Ciclohexan	1,3	3	8	0,0525	140	7,87
13	Diclorpropilenă	3,4	6	14,5	0,172	35	6
14	Diclorură de etilenă	6,2	10,0	16,0	0,18	37	6,65
15	Dietileter	1,9	5	48	0,0525	140	7,87
16	Etan	3	7	12,5	0,047	145	7,2
17	Eter izopropilic	1,4	3,0	21	0,064	116	7,6
18	Etilenă	3,1	8	32	0,018	448	8,45
19	Hexan	1,2	2,5	7,5	0,06	103	6,48
20	Hidrogen	4,0	35	75	0,011	700	7,2
21	Propan	2,2	5	9,5	0,056	116	68,7
22	Nitril acrilic	3	8	17	0,0417	180	7,98
23	Toluen	1,4	4	6,7	0,1	65	6,65

2. Stabilirea grosimii membranei de siguranță în funcție de diametrul rezultat din calculul anterior, presiunea de rupere, temperatură, caracteristicile materialului etc. (dimensionarea mecanică).

1. Determinarea diametrului minim necesar al membranei de siguranță

Diametrul minim necesar se calculează în așa fel încît, la temperatura și presiunea la care trebuie să se rupă membrana, să se evacueze fluidul în timpul în care se atinge presiunea maximă, datorită reacției exoterme sau exploziei.

a. Pentru cazurile de explozie a unui amestec de gaze sau vapori combustibili cu aerul, se utilizează datele indicate în tabela 3, pentru o parte din compușii chimici mai uzuali.

Calculul se face aplicînd formula de curgere prin orificiu:

$$Q = \alpha \cdot F \cdot \sqrt{\frac{2g \cdot P}{\gamma}},$$

în care:

Q reprezintă debitul de gaze sau vapori, Nm³/s;
α — coeficientul de debit = 0,8;
F — secțiunea căutată a membranei, m²;
g — accelerația gravitației = 9,81 m/s²;
P — presiunea de rupere a membranei, kgf/m²;
γ — densitatea medie a gazelor, kg/Nm³.

Q se calculează conform expresiei: $Q = \frac{V}{\tau}$,

în care:

V este cantitatea de gaze existente în recipient, care trebuie evacuată, Nm³;
τ — timpul în care se atinge presiunea maximă.

Exemplu de calcul. Se cere să se calculeze diametrul membranei de siguranță, pentru a se proteja un recipient în cazul unei explozii a amestecului etilenă—aer.

Volumul recipientului = 0,375 m³.

Presiunea de rupere a membranei = 8 kgf/cm².

Temperatura = 65°C.

Cantitatea de etilenă = 8% vol. (rest aer).

Timpul de atingere a presiunii maxime = 0,018 s (din tabelă).

Se calculează cantitatea de gaze din recipient, considerîndu-se că toți componenții se comportă ca niște gaze ideale. Presiunea se admite de 8 kgf/cm², deoarece aceasta este presiunea în interiorul recipientului înainte de ruperea membranei:

$$V = 0{,}375 \cdot 8 \frac{273}{273 + 65} = 2{,}42 \text{ Nm}^3.$$

Aceste gaze trebuie evacuate în 0,018 s, ceea ce corespunde la un debit de:

$$Q = \frac{2{,}42}{0{,}018} = 135 \text{ Nm}^3/\text{s}.$$

Aplicînd formula de curgere prin orificii:

$$Q = \alpha \cdot F \cdot \sqrt{\frac{2g \cdot P}{\gamma}},$$

la care densitatea gazelor se calculează astfel:

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O,$$

prin reacție nu se schimbă volumul total al gazelor:

C_2H_4 a fost 8% vol.;
CO_2 va fi 16% vol.; $\gamma = 1{,}97$;
H_2O va fi 16% vol.; $\gamma = 0{,}80$;
N_2 va fi 68% vol.; $\gamma = 1{,}25$,

de unde rezultă $\gamma_m = 1{,}28$ kg/Nm³.

$$F = \frac{Q}{\alpha \sqrt{\frac{2g \cdot P}{\gamma_m}}} = \frac{135}{0{,}8 \sqrt{\frac{2 \cdot 9{,}81 \cdot 80\,000}{1{,}28}}} = 0{,}153 \text{ m}^2,$$

la care corespunde un diametru de 440 mm. Se alege un diametru corespunzător flanșelor normalizate, imediat superior. Dacă la recipient nu se poate aplica un racord cu acest diametru, se pot prevedea mai multe racorduri pe care să se aplice membrane de siguranță, cu condiția ca suprafața totală a sumei membranelor de siguranță să fie cel puțin cît cea rezultată din calcul.

b. Pentru cazul reacțiilor spontane la care se cunosc căldura și viteza de reacție. Diametrul membranei de siguranță se calculează pe baza condiției, ca:

$$Q_{ext.} + Q_{re.} = Q_{evac.}, \qquad (1)$$

în care:

$Q_{ext.}$ este căldura adusă din exterior;
$Q_{re.}$ — căldura de reacție;
$Q_{evac.}$ — căldura evacuată prin eșaparea gazelor sau vaporilor prin ruperea membranei de siguranță.

$$Q_{ext.} = K.S. \qquad (2)$$

Căldura adusă din exterior (de exemplu în cazul unui incendiu etc.) este în funcție de S, suprafața rezervorului în m², și de K, un coeficient ce variază cu mărimea, izolația sau stropirea rezervorului, conform tabelei 4, exprimat în kcal/m²/min.

Tabela 4

Suprafața, m²	Factor K, kcal/m²/min			
	nestropit	stropit continuu	stropit puternic cu apă	izolat
sub 10	900	450	270	450
10— 50	630	400	270	400
50—100	450	360	250	360
100—500	270	250	225	225
500—1 000	180	160	130	160

Căldura de reacție:

$$Q_{re.} = A \cdot \Delta H \cdot V_s \cdot \gamma_s \qquad (3)$$

este în funcție de:

A — cantitatea ce reacționează la temperatura dată, în kg de substanță formată în reacție pe kg substanță inițială pe minut;
ΔH — căldura de formare, kcal/kg;
V_s — volumul de substanță inițială, m³;
γ_s — densitatea substanței, kg/m³.

Căldura evacuată:

$$Q_{evac.} = V_m \cdot \lambda \qquad (4)$$

este în funcție de: λ — căldura latentă de vaporizare, kcal/kg, și de debitul de gaze sau vapori evacuat prin orificiu, după spargerea membranei, în kg/min:

$$V_m = \alpha \cdot F \sqrt{2g \cdot P \cdot \gamma_v} \cdot 60, \qquad (5)$$

în care:

α este un coeficient de debit = 0,8;
F — secțiunea membranei de rupere, m²;
g = 9,81 m/s²;
P — suprapresiunea, kgf/m²;
γ_v — densitatea vaporilor, kg/m³.

Înlocuindu-se toate valorile în relațiile (1)—(5), se calculează secțiunea F.

Exemplu de calcul. Stirenul se depozitează într-un rezervor neizolat și nestropit, cu diametrul de 3 000 mm și lungimea de 11 000 mm. Reacția exotermă de formare a polistirenului poate să înceapă la 115°C, cînd se eliberează o căldură de 167 kcal/kg, polimer format. Căldura latentă de vaporizare a stirenului este de 84 kcal/kg.

Presiunea de probă hidrostatică a rezervorului este de 3,5 kgf/cm². Greutatea specifică a stirenului este de 0,9 kg/cm³. Se cere dimensionarea membranei de siguranță pentru cazul izbucnirii unui eventual incendiu.

Considerînd că rezervorul este umplut 85%, cantitatea de stiren depozitată este de 60 000 kg.

Din calcul rezultă că rezervorul are o suprafață de 118 m². La presiunea de probă a vasului de 3,5 kgf/cm² se admite că membrana este astfel dimensionată încît să se rupă la $\frac{3{,}5}{1{,}5} = 2{,}33$ kgf/cm² (presiunea normală de regim este aproape de 0 kgf/cm²).

Din diagrama presiunii vaporilor de stiren în funcție de temperatură rezultă că la presiunea de 2,33 kgf/cm² corespunde temperatura de 196°C. Din diagrama de reacție a stirenului în polistiren rezultă că la temperatura de 196°C reactivitatea este de 0,077 kg polimer/kg monomer/min.

$$Q_{ext.} = K \cdot S = 270 \cdot 118 = 32\,000 \text{ kcal/min.}$$

$$Q_{re.} = A \cdot \Delta H \cdot V_s \cdot \gamma_s = 0{,}077 \cdot 167 \cdot 60\,000 = 770\,000 \text{ kcal/min.}$$

$$Q_{evac.} = 48 \cdot F \cdot \lambda \cdot \sqrt{2g \cdot P \cdot \gamma_v};$$

$$\gamma_v = \frac{M}{22{,}4} \cdot \frac{273}{273 + 196} = 2{,}72 \text{ kg/m}^3 \quad (M = 104);$$

$$Q_{evac.} = 48.84.F.\sqrt{2.9{,}81.2{,}35.10\,000.2{,}72} = 4\,500\,000\,F;$$

$$Q_{ext.} + Q_{re.} = Q_{evac.};$$

$$32\,000 + 770\,000 = 4\,500\,000\,F;$$

$$F = 0{,}178 \text{ m}^2;$$

$$D = 475 \text{ mm}.$$

Se alege membrana cu primul diametru mai mare normalizat pentru flanșe. În acest exemplu de calcul au fost făcute următoarele presupuneri simplificatoare:

— căldura latentă de vaporizare este constantă;

— evacuarea vaporilor prin orificiu se face conform legilor curgerii:

— temperatura din rezervor este uniformă;

— nu se formează reacții secundare pe lîngă cea principală exotermă.

2. Calculul grosimii membranei

Modul de calcul pentru stabilirea grosimii membranei de siguranță este condiționat de felul în care se produce ruperea materialului. Din acest punct de vedere, membranele de siguranță se clasifică în cîteva grupe distincte, și anume:

a. Membrana de siguranță cu rupere similară cu a recipientelor sferice sub presiune interioară. Acest tip de membrană este folosit cu precădere în instalațiile industriale, deoarece necesită dispozitive de montaj mai simple și mai ales pentru că se supun cu suficientă exactitate legilor de rezistență, astfel încît calculul pentru dimensionarea lor este destul de precis. Toate schițele indicate anterior se referă la acest tip de membrană.

b. Membrana de siguranță cu rupere prin forfecare. Membranele de siguranță a căror rupere se produce prin forfecarea materialului se folosesc mai rar în industrie, deoarece necesită dispozitive de montaj mai pretențioase și nu pot fi dimensionate cu suficientă precizie prin calcul. Modificările structurale ale materialului membranei, contractate în timp, datorită variațiilor de temperatură și presiune, atrag o comportare necorespunzătoare a membranei la rupere, și deci măresc gradul de nesiguranță în funcționare. Pe de altă parte, lama circulară care servește ca suport pentru dirijarea ruperii membranei necesită o prelucrare îngrijită și uniformă și totodată reclamă folosirea unui material cu calități mecanice deosebite. Tratamentul termic al lamei circulare, necesar pentru durizarea tăișului, trebuie să asigure calități omogene pe întreg conturul piesei. Aceste prelucrări speciale duc la mărirea prețului de cost al produsului, iar execuția mai puțin îngrijită are repercusiuni directe asupra funcționării membranei la parametrii calculați. Din aceste motive, utilizarea industrială a acestui tip de membrană este mai restrînsă.

c. Membrana de siguranță cu rupere prin tracțiune simplă. Membranele de siguranță de acest tip au o răspîndire și mai limitată. Ele se folosesc în general pentru protejarea mașinilor hidraulice care funcționează la presiuni mari (peste 250 kgf/cm^2) și numai în cazul cînd evacuarea unei mici cantități de lichid diminuează suficient suprapresiunea accidentală. În consecință, utilizarea acestor membrane este limitată la diametre mici de evacuare (20—60 mm), dimensiuni care permit o prelucrare îngrijită și precisă. De asemenea, influența corosivității mediului din aparatul protejat asupra funcționării acestei membrane cu secțiune de rupere inelară are o importanță deosebită și îi limitează și mai mult domeniul de utilizare.

Pentru calculul grosimii membranei de siguranță este necesar:

a. Stabilirea presiunii de rupere a membranei de siguranță. Presiunea de rupere a membranei de siguranță trebuie să aibă o valoare aleasă de așa natură încît să asigure protecția economică a utilajului contra

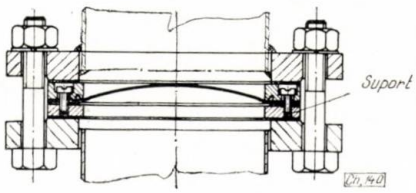


Fig. 7. Membrană de siguranță cu rupere prin forfecare.

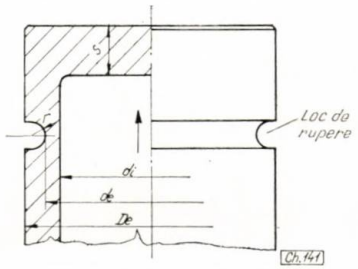


Fig. 8. Membrană de siguranță cu rupere prin tracțiune.

suprapresiunilor accidentale. Pentru aceasta trebuie precizată cu exactitate presiunea de regim a utilajului protejat, deoarece acest parametru servește ca bază de calcul. De asemenea, trebuie cunoscută presiunea de încercare (probă) a aparatului, pentru ca presiunea de rupere a membranei de siguranță să se încadreze astfel:

$$P_f < P_r < P_p, \tag{6}$$

în care:

P_f este presiunea de funcționare (regim) a aparatului, kgf/cm^2;

P_r — presiunea de rupere a membranei de siguranță, kgf/cm^2;

P_p — presiunea de încercare (probă) a aparatului, kgf/cm^2.

Din punct de vedere economic, relația (6) nu este suficientă, deoarece nu este indiferent dacă ruperea membranei se produce la valori mai apropiate de P_f sau de P_p.

În cazul cînd ruperea s-ar produce la presiuni apropiate ca valoare de P_f ar însemna un consum prea mare de membrane de siguranță, pierderi însemnate de produs prin evacuare, opriri neraționale ale instalației, deranjamente în conducerea procesului tehnologic etc. În consecință, o astfel de valoare a lui P_r este total neindicată.

În cazul cînd ruperea membranei s-ar produce la valori ale presiunii apropiate de P_p, în afara solicitării relativ mari a aparatului protejat, în cele mai multe cazuri creșterea de presiune provoacă perturbări în desfășurarea reacțiilor chimice din aparat. Pe de altă parte, stabilirea presiunii de calcul P_r la valori apropiate de P_p poate conduce la accidente grave, deoarece valoarea presiunii reale de rupere poate oscila în jurul lui P_r calculat, din motive greu de prevăzut. Drept urmare se poate ajunge ca P_r efectiv $> P_p$, și în consecință aparatul explodează înaintea membranei de siguranță. Accidentul poate fi cu atît mai grav

cu cît conținutul este toxic, nociv sau foarte scump, fără a mai ține seamă de însuși efectul mecanic al exploziei.

În țara noastră, prin instrucțiunile I.S.C.I.R. pentru presiuni de regim pînă la 50 kgf/cm², este legiferată valoarea: $P_p = 1{,}5\ P_f$, iar pentru presiuni de regim peste 50 kgf/cm², $P_p = 1{,}3\ P_f$, pentru recipientele sudate, iar pentru recipientele turnate, indiferent de presiune, $P_p = 2P_f$. În lumina acestor date, IPROCHIM București a adoptat valoarea $P_r = 1{,}1\ P_f$, ca bază de calcul pentru grosimea membranei, cu excepția cazurilor la care, din motive justificate, P_p este mai mare decît $1{,}5\ P_f$. De exemplu, pentru acetilenă, $P_p = 12\ P_f$, și în acest caz se ia $P_r = P_p/1{,}5$ sau mai mic, în funcție de caracteristica materialului ales pentru membrană (tabela 2).

b. Stabilirea rezistenței de rupere a materialului membranei. Pentru precizia dimensionării membranelor de siguranță, este determinantă cunoașterea perfectă a caracteristicilor mecanice ale materialului de confecționare, și în special cunoașterea exactă a valorii rezistenței de rupere.

Standardele de stat și manualele de specialitate indică aceste valori pentru diverse materiale, la temperatura de 20°C.

În practică, aceste valori prezintă abateri de la valoarea nominală, și în consecință grosimea calculată pe baza lor trebuie corectată în funcție de rezultatele obținute la analizele de laborator, folosind epruvete din același material cu tabla din care se confecționează lotul de membrane de siguranță.

În afară de aceasta, valorile rezistenței de rupere a materialului trebuie obținute pentru temperatura la care va funcționa membrana de siguranță în exploatare, fapt care creează dificultăți în calculul de dimensionare mecanică.

În tabela 5 sînt date rezistențele de rupere pentru cîteva materiale mai uzuale, la 20°C.

c. Calculul grosimii membranelor de siguranță cu rupere similară cu cea a recipientelor sferice sub presiune interioară. Experimental s-a constatat că acest tip de membrană supusă la presiune crescîndă se deformează depășind zona de proporționalitate și tinzînd către domeniul deformațiilor plastice, pe măsură ce presiunea crește, astfel încît, atingînd valoarea P_f, membrana capătă deformații permanente.

Forma pe care o capătă membrana tinde către cea sferică.

Încercările făcute au dus la concluzia că ruperea membranei se produce după legile recipientelor sferice supuse la presiune interioară, concretizate prin relația:

$$S = \frac{P_r \cdot R \cdot X_1}{2(\sigma_r - X_2 P_r)},$$

în care:

S este grosimea membranei de siguranță, cm;

P_r — presiunea de rupere, stabilită conform indicațiilor anterioare, kgf/cm²;

R — raza membranei, cm;

$2R\,(D)$ — diametrul de evacuare, normalizat, calculat anterior, cm;

σ_r — rezistența de rupere a materialului membranei, kgf/cm²;

Tabela 5

Materialul și numărul standardului	Standardul pentru table	Starea materialului semifabricatului	Rezistența de rupere la 20°C, σ_r, kgf/cm²
OL 34	STAS 901—60	—	3 400
OL 38 STAS 500—49	STAS 437—49	—	3 800
OL 42	—	—	4 200
V2A și V4A	—	—	5 500
Al 99 m	STAS 428—49	moale	800
Al 99 1/2 t	STAS 428—49	jumătate tare	1 100
Al 99 t	STAS 428—49	tare	1 400
Al 99,5 m	STAS 428—49	moale	700
Al 99,5 1/2 t	STAS 428—49	jumătate tare	1 000
Al 99,5 t	STAS 428—49	tare	1 300
Cu 5 m	STAS 426—57	moale	2 200
Cu 5 1/2 t	STAS 426—57	jumătate tare	2 500
Nichel tehnic	—	recopt	4 000—5 000
Paladiu	—	—	2 100
Zn R1 (STAS 646—60)	STAS 488—53	rafinat și deformat	1 100—1 500
Zn R2 (STAS 646—60)	STAS 488—53	rafinat și recopt	700—1 000
Am 63 m (STAS 95—49)	STAS 289—57	moale	2 900
Am 63 1/2T (STAS 95—49)	STAS 289—57	jumătate tare	3 500
Am 63 t (STAS 95—49)	STAS 289—57	tare	4 100
(Alpaca) APC 64—12 m (STAS 1096—60)	STAS 1178—50	moale	3 500
(Alpaca) APC 64—12—$^1/_2$ t (STAS 1096—60)	STAS 1178—50	jumătate tare	4 500

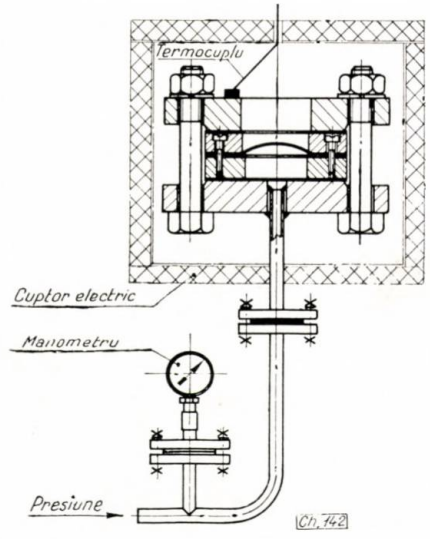


Fig. 9. Montaj pentru încercarea membranelor la presiune și temperatură.

X_1 și X_2 — coeficienți de material, conform tabelei următoare:

Materialul	X_1	X_2
Materiale casante (fonte)	1	0
Materiale cu plasticitate obișnuită (oțel carbon slab aliat etc.)	1,18	0,5
Materiale cu plasticitate mare (Al, Cu, oțeluri înalt aliate)	1	1

Materialul pentru confecționarea membranei se alege conform indicațiilor de la capitolul II.

Exemplu de calcul. Materialul de confecționare, Al 99,5 m (tabelă STAS 428—49);

$\sigma_r = 700$ kgf/cm² — rezistența de rupere a materialului;

$P_r = 5$ kgf/cm² — presiunea calculată pentru ruperea membranei;

$D = 30$ cm — diametrul membranei ($R = 15$ cm);

$X_1 = X_2 = 1$ — coeficienți de material;

temperatura de regim este de 20°C.

Înlocuind aceste date în relația anterioară, rezultă:

$$S = \frac{P_r \cdot R \cdot X_1}{2(\sigma_r - X_2 P_r)} = \frac{5 \cdot 15 \cdot 1}{2(700 - 1 \cdot 5)} = \frac{75}{1\,390} =$$
$$= 0{,}054 \text{ cm} = 0{,}54 \text{ mm}.$$

Grosimea astfel calculată trebuie verificată practic în modul următor:

Se execută un lot format din mai multe membrane identice, iar fiecare dintre ele se încearcă la presiunea și temperatura de regim, cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui indicat în figura 9.

Toate membranele încercate trebuie să reziste la presiunea de regim, chiar dacă în urma probei capătă o deformare permanentă (bombare).

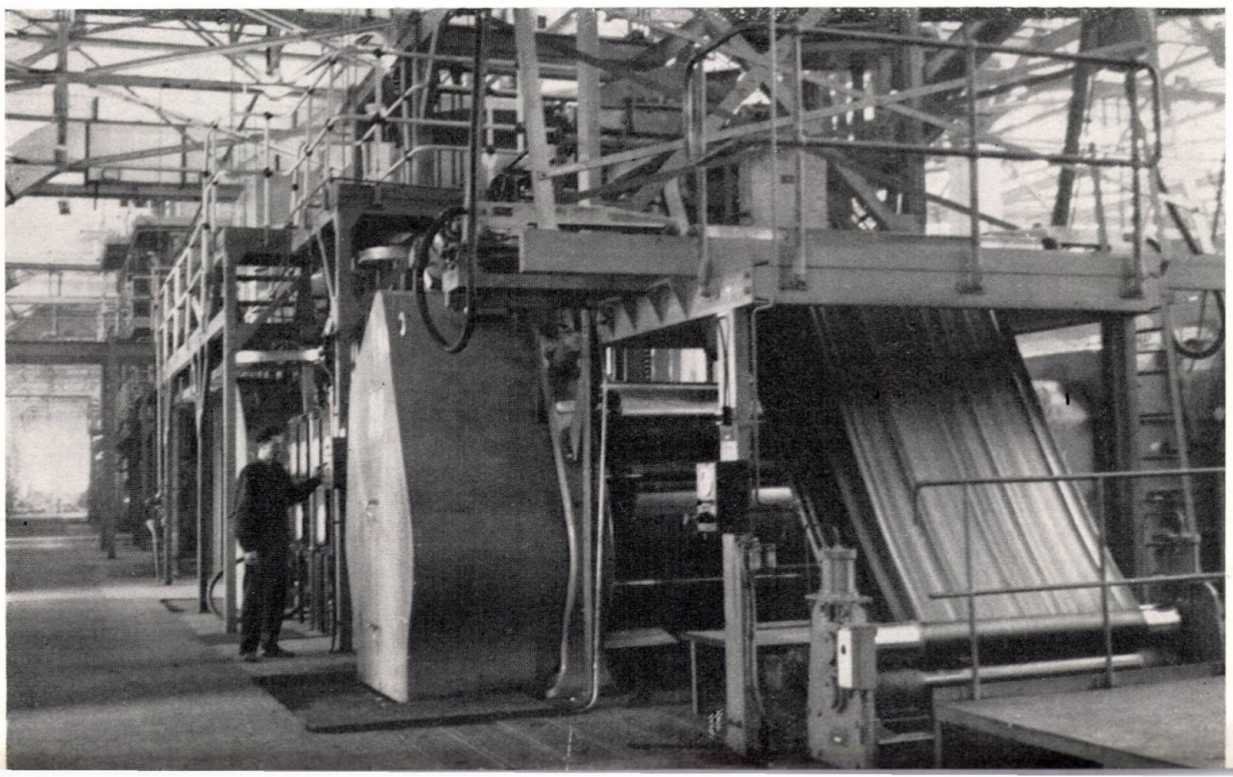
În faza următoare, un număr de circa 20% din totalul membranelor din lot (sau minimum două) se încearcă la presiunea de rupere. Acestea trebuie să se rupă pînă la presiunea prevăzută pentru rupere, începînd de la mijlocul intervalului dintre presiunea de regim și presiunea de rupere.

Dacă rezultatele obținute nu sînt bune, se modifică grosimea membranei în mod corespunzător și se repetă probele de mai sus, pînă la obținerea rezultatelor satisfăcătoare.

Bibliografie

1. Roizen, I. S. Tehnica securității și tehnica combaterii incendiilor în industria chimică. Goshimizdat, 1951.
2. Roizen, I. S., Protecția muncii și igiena industrială. U.R.S.S., Caiet selectiv I.D.T, nr. 12, 1958. Despre membranele de siguranță ale recipienților care funcționează sub presiune.
3. Korf, I. E. și Katz, I. M. Tehnica securității și de prevenire a incendiilor în industria chimică. Moscova, 1961.
4. Lenz, E. Ventile de siguranță pentru recipienți sub presiune, 1956.
5. * * * Gesetzblatt — Zentralblatt R.D.G. Prescripții tehnice la normele de tehnica securității pentru recipienți sub presiune, 1954.
6. Pirie, I. M. Membrane de rupere și utilizarea lor. În: Chem. Process Engineering, nr. 9, septembrie 1955, p. 315.
7. Lohmann, Fr. Membrane de rupere. În: Ch. Ing. Technik, nr. 1, ianuarie 1957, p. 42.
8. Löwenstein, I. G. Calcularea diametrului membranelor de rupere. În: Chemical Engineering, nr. 1, ianuarie 1958, p. 157.
9. Wright, N. R. Efectul temperaturii asupra membranelor de rupere. În: Transaction of the inst. of. Chem. Engineers, nr. 4, aprilie 1958, p. 60.
10. Nitsche, J. Construcția unor membrane de rupere de mare precizie. În: Ch. Ing. Technik, nr. 8, august 1959, p. 511.
11. Diss, E. Procedeu practic pentru determinarea diametrului membranelor de rupere. În: Chemical Engineering, nr. 9, septembrie, 1961, p. 187.

Fabrica de anvelope „Danubiana" — sectia calandrare.



COLORANȚI ANTRACHINON-CARBAZOLICI

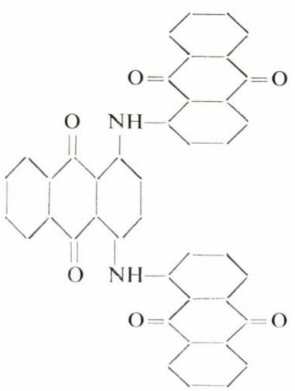
Aplicarea metodei cromatografice pe hîrtie la reacția de antrimidizare

F. Brodman, C. Stuleanu, B. Iacob și V. Paul

Coloranții antrachinon-carbazolici reprezintă o categorie deosebit de importantă în cadrul coloranților de cadă antrachinonici, și datorită rezistențelor lor excelente sînt utilizați în mare măsură.

Prima fază în sinteza acestor coloranți constă în obținerea antrimidelor, produși de condensare între clor-antrachinone și amino-antrachinone. Uzual, reacția are loc în mediu de solvent organic inert — nitrobenzen sau naftalină —, în prezență de carbonat sau acetat de sodiu, utilizînd drept catalizator cupru metalic pulbere sau săruri de cupru; se pot obține antrimide cu două sau mai multe nuclee antrachinonice legate între ele prin grupa imino.

De exemplu, prin condensarea unui mol de 1,4-diamino-antrachinonă cu 2 moli de 1-clor-antrachinonă se obține tri-antrimida:



prin carbazolizarea căreia rezultă colorantul Brun Indantren BR.

Urmărirea analitică a condensării antrimidice este o operație deosebit de utilă atît pentru stabilirea exactă a timpului necesar condensării componentelor de reacție (o durată de reacție prelungită duce la formarea de produși secundari), cît și pentru detectarea eventualelor impurități (componente de reacție și produși secundari) care ar putea însoți antrimida.

Literatura de specialitate indică în acest scop unele reacții de culoare în prezența acidului boric și a anhidridei acetice, reacții care, pe lîngă faptul că sînt greoaie (de exemplu necesită distilarea prealabilă a solventului din proba luată pentru analiză) [1], nu sînt nici suficient de sensibile pentru stabilirea duratei de reacție și, în orice caz, nu pot folosi la o evaluare analitică a antrimidei.

În cadrul lucrărilor autorilor, de sintetizare a unor coloranți antrachinon-carbazolici, s-a aplicat și s-a pus la punct cu rezultate bune o metodă simplă și expeditivă pentru controlul analitic al antrimidizării prin utilizarea cromatografiei pe hîrtie.

Probele cromatografice se pot executa asupra masei de reacție, în timpul condensării — fără să fie necesară distilarea

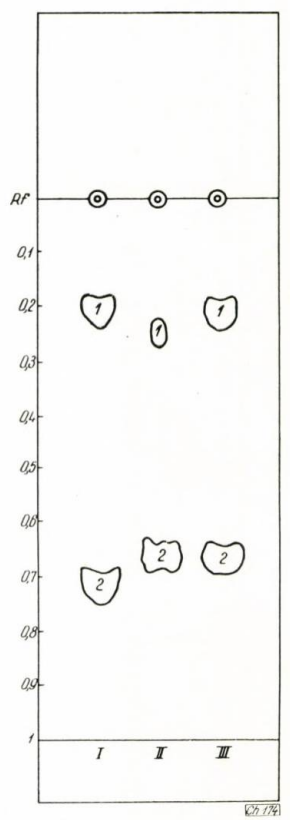


Fig. 1:

I — 1,1',4,1''-triantrimidă;
1,1-clor-antrachinonă;
2-1,4-diamino-antrachinonă;
II — 1,1',5,1''-triantrimidă;
1-1,5-diclor-antrachinonă;
2-1-amino-antrachinonă;
III — 1,1'-diantrimidă;
1,1-clor-antrachinonă;
2-1-amino-antrachinonă.

prealabilă a solventului — şi asupra produsului final — antrimida — şi au permis stabilirea exactă a timpului de reacţie optim şi a calităţii antrimidelor.

Modul de lucru

Probe din masa de reacţie luate în timpul condensării se suspendă în piridină la rece şi din acestea se aplică cu o micropipetă circa 5μg pe fîşii de hîrtie Whatman nr. 1, de dimensiuni 5 × 28 cm.

S-a lucrat cu hîrtie Whatman nr. 1 impregnată cu soluţie etanolică de 1-brom-naftalen 10%.

Eluarea s-a făcut cu soluţie de acid acetic 80% prin metoda descendentă [2].

Probele s-au aplicat la o distanţă de 6 cm de la marginea superioară a hîrtiei, avînd între ele şi faţă de marginile hîrtiei o distanţă de 2 cm.

Diametrul petei aplicate a fost de maximum 0,5 cm.

Eluarea a durat două ore la temperatura camerei, timp în care eluentul a parcurs circa 18 cm.

Cromatograma se usucă la temperatura camerei.

În condiţiile arătate apar aminele, derivaţii cloruraţi şi eventualii produşi secundari, iar antrimidele rămîn la linia de start. Citirea se poate face cu ochiul liber sau în lumină ultravioletă, cînd clor-antrachinonele apar mai vizibil (fig. 1).

Detectarea aminelor şi a produşilor secundari se poate face şi pe hîrtie Whatman neimpregnată.

Tabela 1

Denumirea substanţei	R_f pe hîrtie impregnată	R_f pe hîrtie neimpregnată	Culoarea petei	Culoarea petei în U.V.
Antrimidă	0	0	brună închis	—
1-amino-antrachinonă	0,66	0,82	portocalie	portocalie
1,4-diamino-antrachinonă	0,74	0,7	violacee	violetă-roşie
1-clor-antrachinonă	0,21	—	galbenă	brună
1,5-diclor-antrachinonă	0,18	—	slab-gălbuie	slab-brună

Folosind metoda cromatografică enunţată a fost stabilită în laborator durata exactă a reacţiei în cursul unor procese de antrimidizare, care este în general mai mică decît cea indicată în literatură şi s-a putut aprecia puritatea antrimidelor obţinute.

Bibliografie

1. *** În: FIAT 1313, nr. 2, febr. 1960, p. 181.
2. *** În: Chemicky Prumysl nr., 4, apr. 1958, p. 188.

METODE DE SEPARARE A IZOTOPILOR STABILI

I. Caracteristicile instalaţiilor de separare. Terminologie

Gh. Văsaru*

Pentru concentrarea izotopilor stabili pot fi utilizate atît metode obişnuite de separare a amestecurilor gazoase (distilare, electroliză) cît şi metode speciale bazate, de exemplu, pe utilizarea schimbului izotopic.

În primul caz sînt necesare crearea de instalaţii în care să se asigure transporturi mari de materie primă supusă separării, precum şi existenţa unui mare număr de *etaje ;* în al doilea caz apar probleme speciale legate, de exemplu, de crearea unei circulaţii a izotopului pe calea conversiei chimice a fazelor.

Alte metode, ca centrifugarea, difuzia gazoasă, termodifuzia, difuzia masică etc., nefiind specifice, au fost adaptate special pentru separări.

Toate metodele de separare utilizează în acest scop anumite proprietăţi fizice sau chimice ale izotopilor, condiţionate de diferenţa dintre masele moleculelor izotopice. Aceste proprietăţi variază destul de puţin în cadrul aceleiaşi pleade, dar această variaţie este suficientă pentru realizarea unei îmbogăţiri date a izotopului dorit din amestecul natural.

Pentru a atinge o îmbogăţire dată, *efectul elementar de separare* se multiplică în *coloană* sau în *cascadă.*

În cele ce urmează vom examina pe scurt trăsăturile fundamentale ale cascadelor utilizate la separarea izotopilor, independent de metoda de separare utilizată; vom deduce cîteva relaţii ce se utilizează în cazul oricărei instalaţii de separare cu condiţia ca *coeficientul de separare* să nu depindă de compoziţia amestecului.

Element de separare, etaj, cascadă

Prin *efect elementar de separare* se înţelege o variaţie a concentraţiei izotopului, după efectuarea operaţiei elementare de separare, într-un *element de separare* de sine stătător sau într-un *etaj echilibrat* al coloanei. Cea mai mică celulă independentă ce dă un anumit grad de separare se numeşte *element de separare.* Acesta poate fi un electrolizor, o centrifugă gazoasă, o coloană de distilare, un calutron etc.

Grupa elementelor de separare legate în paralel, care se alimentează cu materie primă de aceeaşi compoziţie şi produce un produs cu *una* şi *aceeaşi compoziţie* se numeşte *etaj.* O parte a etajului constituie un *element ;* de exemplu talerul în coloana de distilare.

Dacă gradul de separare dat de un etaj este mai mic decît cel necesar, etajele se conectează între ele succesiv. O astfel de grupă de etaje formează o *cascadă.* Legătura dintre element, etaj şi cascadă este prezentată în figura 1.

Grupa de celule legate în paralel — fiecare dintre ele separînd curentul de alimentare de concentraţie x_1 în fracţiunea parţial

* Institutul de fizică atomică, secţia Cluj.

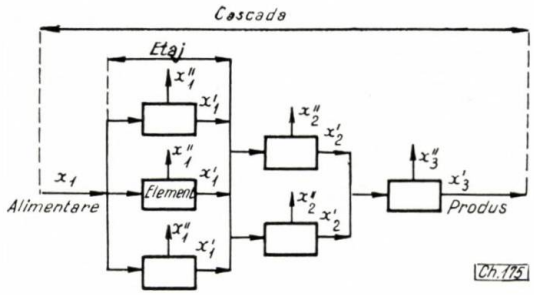


Fig. 1. Elementul de separare, etajul şi cascada.

îmbogăţită de concentraţie x_1' şi fracţiunea parţial sărăcită de concentraţie x_1'' — formează *primul etaj* al cascadei. Astfel, cascada leagă între ele grupuri de elemente conectate în serie şi în paralel.

Eficacitatea procesului de separare şi, în general, numărul de etaje necesare pentru separarea amestecului izotopic depind de *puterea de separare* a etajului.

Compoziţia izotopică a amestecului se exprimă de obicei cu ajutorul fracţiunilor atomice ale izotopului extras, înţelegînd prin aceste fracţiuni raportul dintre numărul atomilor izotopului extras şi numărul total al atomilor elementului. Se vor nota fracţiunile atomice cu x; indicele superior va indica direcţia curentului, iar indicele inferior numărul elementului sau al etajului.

Multiplele corelaţii pentru instalaţiile de separare se simplifică dacă în locul fracţiunilor atomice absolute se utilizează raportul:

$$X = \frac{x}{1 - x}, \tag{1}$$

care defineşte concentraţia relativă.

Proprietăţile etajului. Coeficient de separare

Elementul de separare sau etajul se caracterizează prin faptul că separă curentul de alimentare în doi curenţi de concentraţii diferite: curentul parţial îmbogăţit în izotopul dorit şi curentul parţial sărăcit (diluat) în acest izotop (fig. 2).

Curentul de alimentare L, de concentraţie x, se separă deci în fracţiunea îmbogăţită L', de concentraţie x', şi fracţiunea sărăcită (diluată) sau deşeuri L'', de concentraţie x''. De exemplu în cazul unui electrolizor utilizat la electroliza apei, fracţiunea îmbogăţită va consta din apa îmbogăţită în deuteriu, iar fracţiunea sărăcită, din hidrogenul diluat în deuteriu, care se degajă la catod.

Prin definiţie:

$$x'' < x < x'. \tag{2}$$

Bilanţul de materie a ambilor izotopi are forma:

$$L = L' + L'', \tag{3}$$

iar pentru izotopul extras:

$$Lx = L'x' + L''x''. \tag{4}$$

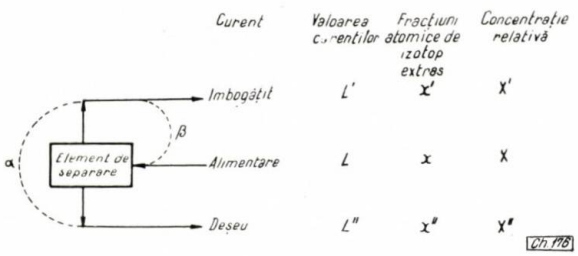


Fig. 2. Curenţii şi concentraţiile într-un etaj.

Introducînd raportul dintre fracţiunea îmbogăţită şi curentul de alimentare, raport numit şi *grad de fracţionare*:

$$\theta = \frac{L'}{L} \tag{5}$$

ecuaţia (4) devine:

$$x = \theta x' + (1 - \theta) x'' \tag{6}$$

sau:

$$\theta = \frac{x - x''}{x' - x''}. \tag{7}$$

Valoarea separării obţinute într-un etaj este dată de *coeficientul de separare al etajului* sau mai simplu de *coeficientul de separare* α, definit ca raportul dintre concentraţia relativă în fracţiunea îmbogăţită şi concentraţia relativă în deşeu, pentru acelaşi izotop:

$$\alpha = \frac{X'}{X''} = \frac{x'}{x''} \cdot \frac{1 - x''}{1 - x'}. \tag{8}$$

Printr-o astfel de definire a coeficientului de separare, acesta nu depinde de compoziţie, în timp ce raportul simplu x'/x'' variază puternic cu compoziţia. În unele cazuri se mai utilizează ca măsură a separării coeficientul de îmbogăţire definit prin relaţia: $\varepsilon = \alpha - 1$.

O altă măsură a separării dată de etaj este *coeficientul efectiv de separare*:

$$\beta = \frac{X'}{X} = \frac{x'}{x} \cdot \frac{1 - x}{1 - x'}. \tag{9}$$

Diferenţa în compoziţia izotopică măsurată de cei doi coeficienţi α şi β este arătată punctat în figura 2. Evident că:

$$1 < \beta < \alpha. \tag{10}$$

Din definiţia lui α şi β urmează că:

$$x' = \frac{\beta x}{\beta x + 1 - x} = \frac{\alpha x''}{\alpha x'' + 1 - x''} \tag{11}$$

$$x = \frac{\alpha x''}{\alpha x'' + \beta (1 - x'')} = \frac{x'}{x' + \beta (1 - x')} \tag{12}$$

$$x'' = \frac{x'}{x' + \alpha (1 - x')} = \frac{\beta x}{\beta x + \alpha (1 - x)}. \tag{13}$$

iar din ecuaţiile (6), (8) şi (9) obţinem legătura dintre α, β şi θ:

$$\beta - 1 = \frac{(\alpha - 1)(1 - \theta)}{(1 + \theta)(\alpha - 1)(1 - x')}, \tag{14}$$

În practică distingem două tipuri de coeficienţi de separare:

a) coeficientul de separare *ideal* (la echilibru), α_0, care reprezintă valoarea momentană a coeficientului de separare cînd are loc, de exemplu, difuzia unei părţi de substanţă dintr-o fază în alta, astfel încît compoziţia primei faze să nu se schimbe;

b) coeficientul de separare *real* al procesului elementar ce reprezintă chiar coeficientul de separare obţinut în instalaţie. Deci, factorul de separare ideal caracterizează procesul elementar de separare, iar cel real dă indicaţii asupra funcţionării elementului de separare în instalaţie.

Valoarea absolută a coeficientului de separare depinde de construcţia instalaţiei utilizate în scopul separării, de viteza relativă a curentului de alimentare, de selectivitate şi de viteza de extracţie a produsului îmbogăţit şi a deşeurilor.

Deoarece efectele izotopice utilizate la separarea izotopilor prin diverse metode sînt mici, tot mici vor fi şi efectele elementare de separare, deci şi coeficienţii de separare ce caracterizează numeric aceste efecte (vor fi apropiaţi de unitate). Acest fapt face necesară — pentru realizarea unei îmbogăţiri date — prelucrarea unei mari cantităţi de materie primă într-un număr mare de etaje cu un consum mare de energie. Aceste considerente duc la necesitatea rezolvării unor probleme tehnice importante în proiectarea instalaţiilor de separare la scară-pilot sau

industrială. Sarcina teoriei separărilor de izotopi este aceea de a indica alegerea justă a alternativelor existente ce rezolvă aceste cerințe în condiții optime.

Cascada. Tipuri de cascadă

Multiplicarea procesului elementar de separare se face legînd succesiv etajele între ele. O astfel de unitate de separare formează o *cascadă*. Cascadele pot fi de două tipuri:

a) cascadă simplă, în care nu se utilizează diluarea parțială a deșeurilor în fiecare etaj (deci nu se face reciclarea deșeului); aici alimentarea unui etaj oarecare constă din fracțiunea îmbogățită a etajului anterior (fig. 3).

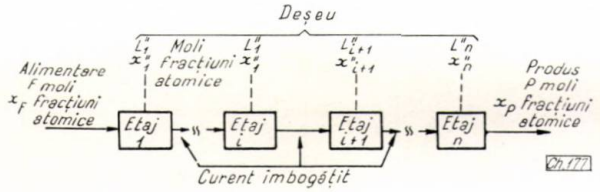


Fig. 3. Cascada simplă.

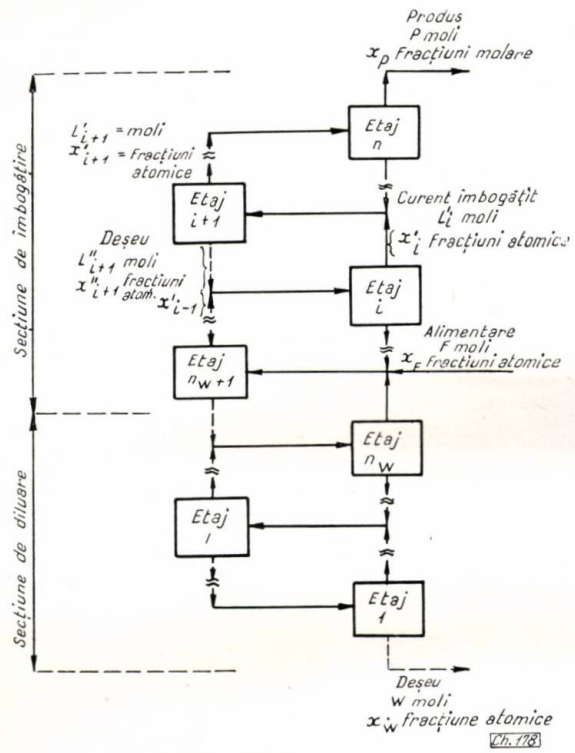


Fig. 4. Cascada în contracurent.

b) cascadă în contracurent, utilizată în cazurile cînd costul materiei prime este ridicat. Acest tip de cascadă utilizează deșeurile, reciclîndu-le. Ea separă din F moli de curent de alimentare, de concentrație x_0, P moli de produs îmbogățit în izotopul dorit, de concentrație x_p, și W moli deșeuri diluate în izotopul dorit, de concentrație x_w (fig. 4).

Aceste șase variabile — curenți și concentrații — se vor numi *variabile externe*.

Alimentarea pentru fiecare etaj din cascada în contracurent constă din fracțiunea îmbogățită a etajului anterior și deșeul etajului posterior. Debitele de curenți dintre etaje și concentrațiile lor se vor numi *variabile interne*.

Partea de cascadă dintre punctul de alimentare și cel de livrare a produsului se va numi *secțiune de îmbogățire* (sau concentrare); partea a doua dintre punctul de alimentare și cel de livrare a deșeului, se va numi *secțiune de diluare*.

Scopul secțiunii de îmbogățire este de a crește concentrația în izotopul dorit pînă la valoarea cerută, iar scopul secțiunii de diluare este de a crește gradul de diluare a izotopului dorit din curentul de alimentare. În caz că materia primă supusă separării nu are un cost prea ridicat, secțiunea de diluare nu mai este necesară.

Ecuația generală a cascadei

Bilanțul de materie. În cascada similară celei prezentate în figura 4, variabilele externe trebuie să satisfacă ecuațiile bilanțului de materie, și anume legea de conservare a debitelor:

$$F = P + W \tag{15}$$

și legea de conservare a componentelor:

$$Fx_F = Px_p + Wx_w. \tag{16}$$

Introducînd expresia lui F și apoi a lui W din ecuația (15) în (16) obținem,

— pentru curentul de alimentare:

$$F = \frac{P(x_p - x_w)}{x_F - x_w} \tag{17}$$

— pentru deșeuri:

$$W = \frac{P(x_p - x_F)}{x_F - x_w}. \tag{18}$$

Aceste ecuații dau cantitatea de materie primă și de deșeuri necesare pentru obținerea unei cantități de produs P din izotopul dorit. Ele leagă între ele variabilele externe (curenții materiali de concentrații). Similar se pot obține ecuații de bilanț de materie și pentru variabilele interne ale fiecărui etaj.

Să examinăm secțiunea de îmbogățire de la etajul $i + 1$ pînă la capătul de ieșire a produsului din cascadă.

Avem:

$$L'_i = L''_{i+1} + P \tag{19}$$

$$L'_i x'_i = L''_{i+1} x''_{i+1} + Px_p. \tag{20}$$

Introducînd expresia lui L'_i din ecuația (19) în ecuația (20) putem determina diferența de concentrație dintre curentul îmbogățit dintr-un etaj oarecare x'_i și deșeul din etajul următor x''_{i+1}:

$$x''_{i+1} - x'_i = \frac{x'_i - x_p}{\frac{L''_{i+1}}{P}}. \tag{21}$$

Astfel, x''_{i+1} este mai mic decît x'_i cu o mărime oarecare ce se micșorează o dată cu creșterea *refluxului*, L''_{i+1}/P. La reflux total, $(L''_{i+1}/P) \to \infty$, x''_{i+1} și x'_i sînt egale.

Numărul minim de etaje. Numărul minim de etaje necesare pentru separarea amestecului inițial în produs și în deșeu de concentrații date este minim dacă se lucrează la reflux total, adică:

$$(L''_{i+1}/P) \to \infty$$

în acest caz:

$$x''_{i+1} = x'_i. \tag{22}$$

Concentrațiile relative în curentul respectiv vor fi de asemenea egale:

$$X''_{i+1} = X'_i. \tag{23}$$

Conform definiției coeficientului de separare [relația (8)], concentrația relativă în etajele vecine — la reflux total — este legată prin relația:

$$X'_{i+1} = \alpha X'_i . \tag{24}$$

Corespunzător pentru primul etaj avem:

$$X'_2 = \alpha X'_1 \tag{25}$$

pentru al doilea:

$$X'_3 = \alpha X'_2 = \alpha^2 X'_1 \tag{26}$$

și pentru întreaga cascadă:

$$X'_n = \alpha^{n-1} X'_1 . \tag{27}$$

Dar:

$$X'_n = \frac{x_p}{1 - x_p} \quad \text{și} \quad X'_1 = \alpha X''_1 = \frac{\alpha x_w}{1 - x_w} \tag{28}$$

așa că:

$$\frac{x_p}{1 - x_p} = \frac{\alpha^n x_w}{1 - x_w} \tag{29}$$

sau sub altă formă:

$$q = \alpha^n = \frac{x_p(1 - x_w)}{x_w(1 - x_p)} \tag{30}$$

q reprezentînd separarea totală obținută în cascadă, iar n numărul minim de etaje. Obținem astfel pentru n expresia:

$$n = \frac{\ln q}{\ln \alpha} = \frac{\ln \dfrac{x_p(1 - x_w)}{x_w(1 - x_p)}}{\ln \alpha} . \tag{31}$$

Această relație reprezintă cunoscuta ecuație a lui Fenske și dă numărul minim de etaje necesare pentru obținerea unei separări q la reflux total.

Cînd α este apropiat de unitate, numărul minim de etaje crește o dată cu creșterea gradului de separare; în general, acest număr este foarte mare; de exemplu în cazul uzinelor de difuzie gazoasă utilizate pentru separarea izotopilor uraniului, pentru îmbogățirea pînă la 80% a ^{235}U cu un deșeu diluat la 0,4% ^{235}U, la un factor de separare α egal cu 1,0043 sînt necesare:

$$n_{\min} = \frac{\ln \dfrac{0{,}80}{0{,}20} \cdot \dfrac{0{,}996}{0{,}004}}{\ln 1{,}0043} = 1\,609 \text{ etaje.} \tag{32}$$

Refluxul minim. La reflux total diferența dintre concentrațiile corespunzătoare curenților etajelor vecine este maximă. Prin micșorarea refluxului, această diferență se micșorează, iar la refluxul minim devine egală cu zero. Condiția de reflux minim este deci:

$$x'_{i+1} = x'_i . \tag{33}$$

Din (8) urmează că:

$$x'' = \frac{x'}{\alpha(1 - x') + x'} \tag{34}$$

așa că:

$$x''_{i+1} - x'_{i+1} = \frac{-(\alpha - 1)(1 - x'_{i+1}) x'_{i+1}}{x'_{i+1} + \alpha(1 - x'_{i+1})} \tag{35}$$

sau la reflux minim: $(x'_{i+1} = x'_i)$.

$$x''_{i+1} - x'_i = \frac{-(\alpha - 1)(1 - x'_i)\, x'_i}{x'_i + \alpha(1 - x'_i)} . \tag{36}$$

Introducînd expresia lui $x''_{i+1} - x'_i$ din ecuația (36) în ecuația de bilanț (21) obținem:

$$\left(\frac{L''_{i+1}}{P}\right)_{\min} = \frac{(x_p - x'_i)[x'_i + \alpha(1 - x'_i)]}{(\alpha - 1)(1 - x'_i)\, x'_i} . \tag{37}$$

Dacă $x'_i << 1$ atunci

$$\left(\frac{L''_{i+1}}{P}\right)_{\min} \cong \frac{x_p - x'_i}{x'_i} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1} . \tag{38}$$

În cazul instalațiilor de producere a apei grele sau a ^{235}U, această ecuație poate fi folosită pentru calculul părții de cascadă din vecinătatea punctului de alimentare.

În cascadele de separări fine, cînd $\alpha - 1 << 1$

$$\left(\frac{L''_{i+1}}{P}\right)_{\min} = \frac{x_p - x'_i}{(\alpha - 1)(1 - x'_i)\, x'_i} \tag{39}$$

relație ce se utilizează pentru toți izotopii cu excepția izotopilor hidrogenului.

Din cele expuse reiese că refluxul minim crește pe măsura abaterii compoziției amestecului supus separării de la concentrația produsului sau deșeului. Dacă coeficientul de separare este aproape de unitate, refluxul într-o astfel de cascadă va fi enorm. De exemplu în punctul de intrare a materiei prime în instalația ce produce o îmbogățire pînă la 80% a ^{235}U în uraniu natural ($x_F = 0{,}0072$) prin metoda difuziei gazoase ($\alpha = 1{,}0043$), refluxul minim conform ecuației (39) va fi:

$$\frac{L''}{P} = \frac{0{,}8 - 0{,}0072}{0{,}0072 \cdot\ 0{,}9928 \cdot\ 0{,}0043} = 25\,800, \tag{40}$$

iar la capătul cascadei în care iese produsul, refluxul va fi aproape nul.

Refluxul real. În orice instalație de separare, refluxul trebuie să fie minim posibil. În majoritatea instalațiilor, însă, în punctul de alimentare se alege un reflux de cîteva ori mai mare decît cel minim, acesta fiind menținut constant în toată secțiunea de îmbogățire (respectiv diluare), deși pe măsura apropierii de capetele cascadei curenții materiali scad mult.

În cazul instalațiilor pentru separarea izotopilor se utilizează totdeauna curenți mici, deoarece duc la economii însemnate de utilaj și micșorează durata procesului tehnologic. De aceea, studiul profilării cascadelor are o importanță deosebită pentru separarea izotopilor și, în același timp, prezintă interes pentru alte probleme de separare; cercetări de acest gen permit stabilirea modului în care este necesar să se micșoreze dimensiunile utilajului și durata procesului tehnologic în acele cazuri în care complicațiile calculului profilării se justifică economic.

Cascada ideală

Numim *cascadă ideală* cascada în care se realizează o separare dată cu un număr minim de etaje; acest tip de cascadă dă un cost minim al produsului. Cascadele ideale se deosebesc prin următoarele proprietăți:

a) coeficientul de separare este același pentru fiecare etaj;

b) alimentarea etajului i cu fracțiunea îmbogățită din etajul $i - 1$ și deșeul din etajul $i + 1$, au aceeași compoziție:

$$x''_{i-1} = x'_{i-1} = x_i . \tag{41}$$

Teoria acestor cascade a fost elaborată de Dirac și Peierlson în Anglia, Rosen în U.R.S.S., Cohen și Kaplan în S.U.A.

Coeficientul efectiv de separare. Condiția din relația (41) poate fi exprimată și prin concentrațiile relative:

$$X''_{i+1} = X'_{i-1} = X_i . \tag{42}$$

În figura 5 se prezintă trei etaje ale unei cascade ideale, în care însă condiția din relația (42) este îndeplinită numai pentru etajele i și $i + 1$.

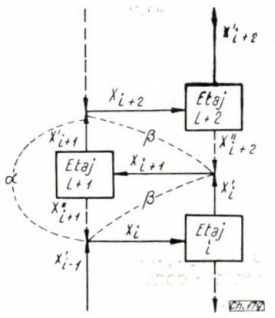


Fig. 5. Concentrațiile relative în cascada ideală.

Prin definiție, coeficientul de separare este:

$$X_i' = \beta X_i . \tag{43}$$

Pentru cascada ideală conform (42) avem:

$$X_i' = \beta X_{i+1}'' \tag{44}$$

și:

$$X_{i+1}' = \beta X_i' . \tag{45}$$

Introducînd pe (44) în (45) avem:

$$X_{i+1}' = \beta^2 X_{i+1}'' . \tag{46}$$

Dar prin definiția coeficientului de separare obținem:

$$X_{i+1}' = \alpha X_{i+1}'' , \tag{47}$$

așa că:

$$\beta = \sqrt{\alpha} . \tag{48}$$

Numărul de etaje în cascada ideală este dat de:

$$n = \frac{\ln \dfrac{x_p(1-x_w)}{x_w(1-x_p)}}{\ln \beta} - 1 = 2\,\frac{\ln \dfrac{x_p(1-x_w)}{x_w(1-x_p)}}{\ln \alpha} - 1. \tag{49}$$

Astfel, la un grad de separare dat, numărul etajelor cascadei ideale este de două ori mai mare decît cel minim, necesar în cazul operației cu reflux total.

Pentru secțiunea de diluare, numărul de etaje necesare este dat de:

$$n_w = \frac{\ln \dfrac{x_F(1-x_w)}{x_w(1-x_F)}}{\ln \beta} - 1, \tag{50}$$

iar pentru secțiunea de îmbogățire este dat de:

$$n_p = n - n_w = \frac{\ln \dfrac{x_p(1-x_F)}{x_F(1-x_p)}}{\ln \beta} . \tag{51}$$

Refluxul în secțiunea de îmbogățire — fiind funcție de numărul de etaje — este dat de:

$$\frac{L_{i+1}''}{P} = \frac{1}{\beta - 1}\left[x_p(1-\beta^{i-n}) + (1-x_p)\,\beta\,(\beta^{n-1}-1)\right] \tag{52}$$

iar pentru secțiunea de diluare, de:

$$\frac{L_j'}{W} = \frac{1}{\beta - 1}\left[x_w\,\beta\,(\beta^{j}-1) + (1-x_w)\,(1-\beta^{-j})\right]. \tag{53}$$

Cu ajutorul acestor relații putem calcula raportul curentului de îmbogățire la produs și numărul etajelor necesare, care, reprezentate într-un sistem de coordonate, prezintă forma cascadei ideale (fig. 6) (respectiv configurația dependenței curentului de îmbogățire de numărul de etaje).

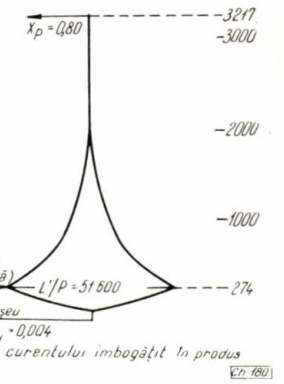


Fig. 6. Dependența curentului de îmbogățire de numărul de etaje în cascada ideală, în cazul separării uraniului natural ($x_F = 0{,}0072$) în fracțiunea îmbogățită ($x_p = 0{,}80$ ^{235}U) și deșeu $x_w = 0{,}0040$ ^{235}U prin metoda difuziei gazoase. $\alpha = 1{,}0043$; $\beta = 1{,}00215$.

Putere de separare, potențial de separare, operație de separare

Expresia generală care dă valoarea curentului de materie primă pentru întreaga cascadă este dată de:

$$J = \frac{\beta + 1}{(\beta - 1)\ln \beta}\left[W(2x_w - 1)\ln \frac{x_w}{1-x_w} + P(2x_p - 1)\ln \frac{x_p}{1-x_p} - F(2x_F - 1)\ln \frac{x_F}{1-x_F}\right]. \tag{54}$$

Acest rezultat este foarte general pentru instalațiile de separare a izotopilor. Din această ecuație se vede că curentul total din cascadă constă din produsul a doi factori, și anume: unul depinzînd numai de coeficientul de separare β, iar celălalt numai de concentrațiile și valorile curenților de alimentare, produs și deșeu.

Primul factor reprezintă chiar măsura gradului de dificultate al separării; el este mare dacă coeficientul de separare este apropiat de unitate, și mic, dacă β diferă mult de unitate.

Al doilea factor reprezintă măsura *operației de separare* care este proporțională cu produsul finit obținut în urma separării; acest factor este mare dacă concentrația produsului și deșeului diferă esențial de concentrația materiei prime și mic, dacă aceste concentrații sînt aproximativ egale.

Factorul al doilea a primit denumirea de *putere de separare ;* el este egal cu suma a trei termeni, fiecare termen reprezentînd chiar curentul de producție, în funcție de concentrația corespunzătoare. Alimentarea se consideră negativă, iar produsul și deșeul, pozitive.

Puterea de separare este o măsură a vitezei cu care cascada realizează separarea. Ea poate fi utilizată și în cazul instalațiilor cu un număr oarecare de curenți exteriori caracterizați prin concentrațiile x_i și cantitățile N_i, exprimate în moli. Succesiv, se iau pozitiv toți curenții ce ies, și negativ — curenții de alimentare.

În acest caz, pentru cascada ideală, în cazul separărilor fine, avem:

$$J = \frac{8}{(\alpha - 1)^2} D, \tag{55}$$

unde puterea de separare, D, este:

$$D = \sum N_i \Phi_i , \tag{56}$$

Φ fiind dat de relația:

$$\Phi_i = (2x_i - 1)\ln \frac{x_i}{1-x_i} . \tag{57}$$

Funcția Φ, definită de ecuația (57), se numește *potențial de separare ;* acesta este o mărime adimensională ce depinde numai de concentrația x și este simetric față de punctul $x = 0{,}5$, în care acest potențial este nul; pentru toți ceilalți x, potențialul este pozitiv și crește nelimitat dacă x se apropie de zero sau unu.

Și în acest caz puterea de separare, D, este totdeauna pozitivă și constituie o măsură a operației de separare.

Multe caracteristici ale instalației, care influențează substanțial asupra costului, sînt proporționale cu puterea de separare. De exemplu în cazul difuziei gazoase: curentul total, productivitatea pompelor, consumul total de energie și suprafața totală a diafragmelor poroase sînt proporționale cu D.

Puterea de separare este analogă cu productivitatea termică a instalațiilor de evaporare. Potențialul de separare este analog entalpiei pe mol de curent ce intră sau iese din evaporator. Potențialul de separare este numit și funcție de valoare.

O măsură a separării totale, dată de o cascadă la producerea a M_p moli de produs și M_w moli de deșeu din M_F moli de materie primă, o poate constitui *operația de separare*, E, definită analog puterii de separare:

$$E = M_w (2x_w - 1) \ln \frac{x_w}{1 - x_w} + M_p (2x_p - 1) \ln \frac{x_p}{1 - x_p} - M_F (2x_F - 1) \ln \frac{x_F}{1 - x_F} \cdot \quad (58)$$

Operația de separare E are aceleași dimensiuni ca și mărimea M și se exprimă în moli.

Cunoscînd viteza de separare în cascada ideală pentru x_F și x_P dat, se pot calcula caracteristicile cascadei pentru alte concentrații, luînd puterea de separare a cascadei constantă. Acest lucru este posibil numai în cazul cascadelor ideale.

Analog pot fi definite influența variației produsului asupra purității acestuia, influența variației alimentării asupra producției pentru o concentrație constantă a produsului etc.

În general, schemele uzinelor mari destinate separărilor de izotopi au o mare flexibilitate pentru a păstra o putere de separare constantă și în cazul variațiilor mici ale condițiilor de lucru.

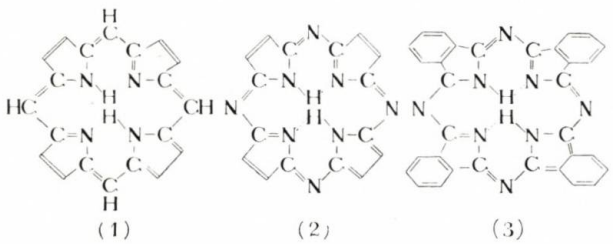
Bibliografie

1. Benedict, M., Pigford, T. H. Nuclear Chemical Engineering, Mc Graw – Hill Book Company, Inc. New York, 1957.
2. Cohen, K. Theory on Isotope Separation, New York, 1951.
3. London, H. Separation of Isotopes, London, 1961.
4. Rozen, A. M. Teoriia razdelenia izotopov v Kolonah, Moskva, 1960

Chimia, tehnologia și utilizarea compușilor ftalocianinici

Prezența compușilor de culoare albastru intens în amestecurile de reacție, rezultate la anumite sinteze organice, a fost observată de mult, fără ca să fie cercetată natura lor chimică. În această privință compușii ftalocianinici au avut soarta atîtor descoperiri întîmplătoare, a căror importanță nu a fost recunoscută decît ulterior.

Ftalocianinele sînt compuși macrociclici, derivați tetraaza-porfinei (2), unui compus analog al porfinei (1), care constituie scheletul coloranților sîngelui și al plantelor verzi. Prin substituirea macrociclului tetra-aza-porfinei cu patru nuclee benzenice se formează tetra-benzo-tetra-aza-porfinele (3), cunoscute sub denumirea de ftalocianine. Macrociclul ftalocianinei este alcătuit din 16 atomi:



(1) (2) (3)

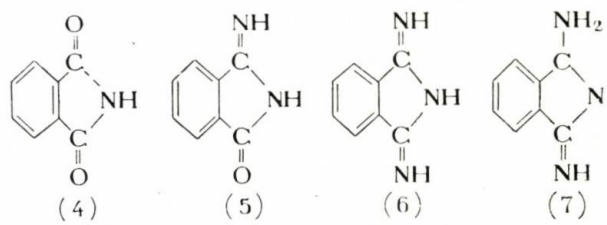
Fig. 1.

Ftalocianina formează cu metalele alcaline și cu metalele alcalino-teroase compuși avînd caracterul unor săruri, ușor scindabile cu acizi diluați. Metalele grele, în special cuprul, nichelul și cobaltul, bivalenți, formează compuși chelați foarte stabili, care rezistă și la acțiunea acidului sulfuric concentrat și care pot fi sublimați în vid, la 450–600°C, fără nici o descompunere.

Ftalocianina, precum și compușii complecși ai acesteia cu metalele au o culoare albastru intens și sînt insolubili în dizolvanți organici uzuali. Ftalocianinele au o rezistență excelentă la lumină și la agenți chimici, din care cauză ele se întrebuințează ca pigmenți.

La sinteza ftalocianinei se întrebuințează anhidrida ftalică sau dinitrilul acidului ftalic. Sinteza ftalocianinei din anhidrida ftalică are loc prin formarea intermediară consecutivă a ftalimidei (4), 1-imino-4-oxo-izoindolinei (5) și a 1,3-diimino-izoindolinei (6), care este tautomeră cu 1-amino-3-imino-izoindolenina (7).

La sinteza industrială a ftalocianinei de cupru din anhidrida ftalică se întrebuințează, ca sursă de azot, uree, folosind drept catalizator molibdat de amoniu. Reacția are loc într-un vas confecționat din oțel, prevăzut cu agitare mecanică și cu o baie de încălzire cu ulei. În vasul de reacție se introduc anhidridă ftalică, uree, clorură cuprică, molibdat de amoniu și triclorbenzen tehnic, care servesc pentru omogenizarea amestecului de reacție. Acesta se încălzește întîi la 200°C, într-un interval de timp de o oră, și apoi, mai departe, timp de o oră, la 200–205°C. Pigmentul obținut sub formă de precipitat se filtrează, se spală și se usucă. Din 100 kg anhidridă ftalică se obțin 87 kg ftalocianină de cupru, adică 90% calculat la randament teoretic.



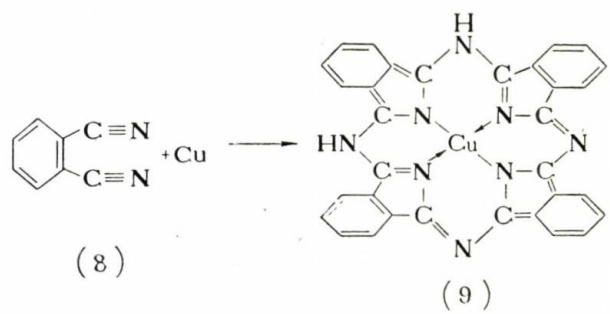
(4) (5) (6) (7)

Fig. 2.

Sinteza ftalocianinei de cupru (9) din ftalodinitril (8) este în esență o ciclo-tetramerizare exotermă, care are loc foarte ușor, deoarece ftalodinitrilul este un compus foarte activ, lipsit de oxigen. Reacția brută are loc conform ecuației:

$$4C_8H_4N_2 + Cu \longrightarrow C_{32}H_{16}N_8Cu + 197{,}6 \text{ kcal},$$

respectiv:



(8) (9)

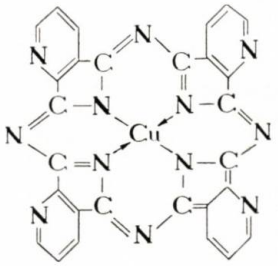
Fig. 3.

În realitate această reacție este mult mai complicată și se formează intermediar diferiți compuși, ca, de exemplu derivații izoindoleninici substituiți simplu, precum și compuși complecși metalici complicați.

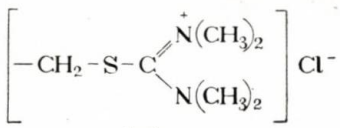
Sinteza industrială a ftalocianinei de cupru din ftalodinitril poate fi efectuată după mai multe variante fie în mediu uscat, fie în mediu de dizolvant organic. După metoda uscată (metoda prăjirii), ftalodinitrilului se amestecă intim cu clorura

cuproasă şi cu un exces de sulfat de sodiu calcinat, şi amestecul de reacţie trece încet printr-un uscător tunel încălzit la 200°C. Masa de reacţie se mărunţeşte, se extrage cu apă fierbinte, se filtrează şi se spală cu apă şi cu apă slab acidulată cu acid clorhidric şi se usucă.

La sinteza ftalocianinei de cupru în mediu de dizolvant se întrebuinţează triclorbenzen cu un adaos de piridină, care



(10)



(11)

Fig. 4. Fig. 4 bis.

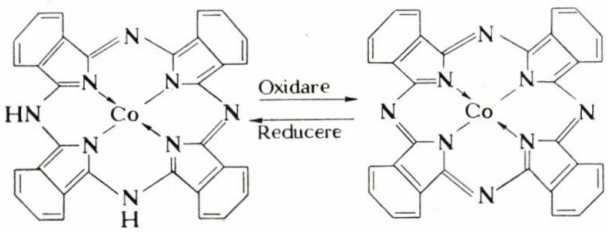
formează un compus complex solubil cu clorura cuproasă. Amestecul se încălzeşte întîi la 100°C şi apoi la 200–205°C, agitîndu-se la această temperatură timp de şase ore.

Ftalocianina de cupru poate fi obţinută de asemenea şi din *o*-diclorbenzen cu cianură cuproasă, în prezenţa bromurii cuproase, în mediu de chinolină, prin încălzire la 205–220°C. Această metodă nu a fost însă aplicată industrial pînă în prezent.

Pigmenţii ftalocianinici se obţin la sinteza industrială sub forma cristalină macrodispersă, inaptă pentru folosire în vopsele sau lacuri. De aceea, ei trebuie să fie condiţionaţi în vederea obţinerii calităţii optime.

Compuşii ftalocianinici sînt polimorfi şi pot exista în mai multe modificaţii cristaline, cunoscute sub denumirea de forma α, β şi γ, care pot fi transformate reciproc una în alta. Modificaţia α a ftalocianinei de cupru este metastabilă şi numai forma β este adecvată ca pigment. Modificaţia γ există numai în cazul ftalocianinelor necomplexate.

Condiţionarea, respectiv transformarea modificaţiei α în formă β poate fi realizată prin diferite metode fizico-chimice, ca, de exemplu, prin dizolvare în acid sulfuric sau, eventual, în oleum şi reprecipitare prin introducere în apă a acestei soluţii; prin digerarea (gomflarea) ftalocianinei în acid sulfuric de diferite concentraţii, în vederea formării aşa-zişilor sulfaţi de ftalocianină, şi descompunerea acestora cu apă; prin măcinarea în diferite condiţii de temperatură, cu şi fără adaosuri, sau prin prelucrarea pigmenţilor cu hidrocarburi aromatice nesubstituite sau halogenate etc., se obţin pigmenţi ftalocianinici cu o granulaţie fină şi uniformă.



(12) (13)

Fig. 5

Deoarece atît ftalocianina liberă, cît şi compuşii metalaţi ai ftalocianinei sînt coloraţi în albastru, s-au întreprins cercetări intense încununate cu succes, în vederea obţinerii pigmenţilor de altă culoare.

O deplasare a culorii spre verde se poate realiza prin substituirea nucleelor benzenice cu halogeni sau cu diferite grupe chimice.

Prin perclorurarea pînă la un număr de aproximativ 15 atomi de clor într-o moleculă de ftalocianină, se formează pigmenţi verzi, foarte valoroşi. Perclorurarea poate fi executată în mediu de dizolvant organic sau în topitură. Este însă de remarcat că, pe de o parte din cauza solubilităţii reduse a ftalocianinei în dizolvanţi organici, pe de altă parte din cauză că majoritatea dizolvanţilor uzuali reacţionează în condiţiile halogenării, găsirea unui dizolvant perfect adecvat este o problemă dificilă. Dintre puţinii dizolvanţi pe deplin satisfăcători în acest scop se poate menţiona perclor-ciclopentenul şi perclor-indanul.

Se pare că perclorurarea ftalocianinei în topitură este o metodă industrială mai uşor realizabilă. De exemplu, un verde de ftalocianină se obţine după cum urmează: se introduce ftalocianina de cupru sub agitare, la circa 150°C, într-o topitură formată din clorură de aluminiu, clorură de sodiu şi clorură ferică şi se barbotează clor gazos în acest amestec la 180–200°C, timp de aproximativ 24 de ore. Din 100 kg ftalocianină de cupru se pot obţine circa 170 kg de produs perclorurat.

Compuşi avînd o nuanţă verde mai gălbuie se obţin prin bromurare-clorurare mixtă. Produsul obţinut conţine aproximativ 11 atomi de brom şi trei atomi de clor.

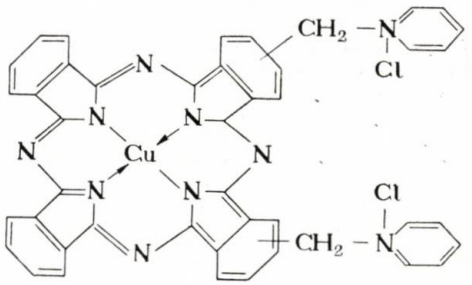
Schimbarea nuanţei spre verde se poate realiza, de asemenea, prin substituirea hidrogenului din nucleele benzenice cu grupele metil sau metoxi. Derivaţii tetrametilaţi şi tetrametoxilaţi au o nuanţă albastră-verzuie, pe cînd tetrafenil-ftalocianina de cupru este verde-albăstruie. Derivaţii tetraacil-amino şi tetra-tio au culoarea verde-gălbui.

Albastru-roşcat este culoarea tetra-(3-aza)-ftalocianinei de cupru (10), care conţine patru nuclee piridinice în locul celor benzenice.

Tetra-4-fenil-ftalocianina de cupru are o nuanţă clară verde-albăstruie, deosebit de rezistentă la lumină.

Prin sulfonarea ftalocianinei de cupru se obţin derivaţi solubili în apă, care pot fi folosiţi ca coloranţi direcţi. Ca agent de sulfonare se utilizează oleum. De exemplu se introduce încet ftalocianina de cupru într-o cantitate de opt ori mai mare de oleum 26%, sub răcire la maximum 45°C şi apoi se încălzeşte sub agitare timp de 12 ore la 60–61°C, pînă la dizolvarea completă. După obţinerea gradului de solubilitate dorit, masa de reacţie se salifiază cu un amestec de gheaţă şi de clorură de sodiu, se filtrează, se usucă şi se tipizează. Produsul rezultat conţine circa două grupe sulfonice pe o moleculă de ftalocianină.

Sulfoclorurile ftalocianinei se obţin prin prelucrarea acesteia cu acid clorsulfonic. Se formează sulfocloruri, care conţin pînă la patru grupe de $-SO_2Cl$ într-o moleculă de ftalocianină.



(14)

Fig. 6.

Sulfoclorurarea se efectuează cu un exces mare de acid clorsulfonic, la temperatura de 70–135°C, timp de 6–7 ore, apoi, după răcirea la 80°C, se adaugă clorura de tionil şi se agită mai departe, timp de circa o oră. Adaosul de clorură de tionil este necesar pentru împiedicarea hidrolizei parţiale, a grupelor de sulfoclorură în prezenţa apei de reacţie, eliberate în timpul sulfoclorurării. Clorura de tionil poate fi înlocuită cu pentaclorură de fosfor.

Tri- şi tetra-sulfoclorurile de ftalocianină pot fi transformate în sulfamide corespunzătoare, solubile în dizolvanţii organici, cu ajutorul amoniacului sau al diferitelor amine. Sulfamidele ftalocianinei se întrebuinţează drept coloranţi pentru lacuri transparente. Ele sînt colorate în albastru sau verde.

Sulfamidele care conţin concomitent şi grupe sulfonice sînt solubile în apă şi se întrebuinţează la vopsirea materialelor textile.

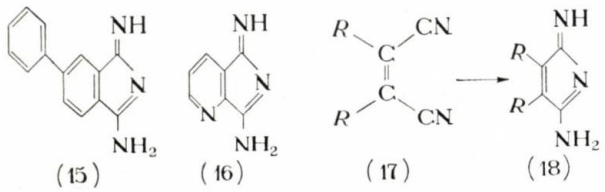
Prin reacţia tetra-sulfoclorurii de ftalocianină de cupru cu acidul aminosalicilic se obţin coloranţi cromatabili, care conţin grupe salicilice ataşate moleculei ftalocianinei prin intermediul grupei sulfamidice. Coloranţii cromatabili pot fi obţinuţi, de asemenea, prin reacţia sulfoclorurilor de ftalocianină cu acizii dioxibenzoici sau cu acidul β-rezorcilic, care formează esteri sulfoftalocianinici prin intermediul grupelor fenolice.

Polisulfoclorurile ftalocianinei reacţionează cu mercaptanele, tioamidele sau cu tioureea, precum şi cu pentasulfura de fosfor şi formează cu acestea polimercaptane care pot fi transformate, prin oxidare, în polidisulfurile corespunzătoare.

Acestea se întrebuinţează drept coloranţi de sulf, avînd nuanţe verde-albăstrui sau verde-gălbui, cu rezistenţe bune.

La condensarea polisulfoclorurilor de ftalocianină cu componente de cuplare galbene, insolubile în apă, se obţin compuşi care dau la cuplare o culoare verde strălucitoare.

La încălzirea ftalocianinelor libere sau metalate cu clorura de aluminiu şi cu eter diclormetilic, în prezenţa bazelor organice terţiare (de exemplu piridină), se formează ftalocianine clormetilate, care conţin în molecula lor patru sau mai multe grupe $-CH_2Cl$. Reacţia are loc la 55—60°C, timp de o oră.



(15) (16) (17) (18)

Fig. 7.

Prin înlocuirea clorului în policlormetil-ftalocianină de cupru cu radicali de tetrametil-tiouree, se formează coloranţi hidrosolubili, care conţin grupe de izotiuroniu (11).

Aceşti coloranţi scindează uşor la vopsire, în prezenţa substanţelor slab alcaline, grupa solubilizantă de izotiuroniu şi devin insolubili şi rezistenţi la spălare.

Coloranţi reactivi au fost obţinuţi prin cuplarea compuşilor ftalocianinici cu grupa diclortriazinică, prin intermediul grupelor aminice sau sulfonice cu punţi de *m*— sau *p*-fenilendiamină ($-SO_2-NH-C_6H_4-NH-$). Compuşii ftalocianinici folosiţi la sinteza acestor coloranţi reactivi conţin, de asemenea, grupe sulfonice necesare obţinerii solubilităţii coloranţilor.

Prin oxidarea energică a compuşilor ftalocianinici liberi sau metalaţi are loc degradarea complexă a macrociclului prin formare de ftalimidă şi amoniac. La oxidarea controlată, însă, în condiţii bine stabilite, se formează din complexele metalice ale ftalocianinei produse de oxidare, care conţin metalele grele (Cu, Ni, Co) cu şase valenţe coordinative, dintre care două acţionează perpendicular pe planul macrociclului, asupra a doi compuşi monovalenţi. Aceştia pot fi grupe alcoxi, radicali de amine, halogeni etc.

Oxidarea poate fi efectuată cu ajutorul acidului azotic sau cu brom, ambii într-un dizolvant organic. Rezultate similare se obţin la oxidarea ftalocianinelor cu terţiar-alchil-hipocloriţi, cu clor, cu diacil-peroxizi etc.

Este interesant faptul că aceleaşi produse de oxidare se pot obţine şi prin sinteză directă din ftalodinitril sau din 3-iminoizoindolenina substituită în poziţia 1, în prezenţa sărurilor metalice şi în absenţa substanţelor reducătoare, la temperatura de 20—90°C.

Compuşii de oxidare menţionaţi sînt uşor solubili în dizolvanţi organici (metanol, piridină, dimetilformamidă etc.), miscibili cu apa şi sînt întrebuinţaţi drept coloranţi de developare la vopsirea şi imprimarea materialelor textile, deoarece ei se transformă, prin reducere, în condiţiile uscării, cantitativ în ftalocianine corespunzătoare.

Prin reducerea unor compuşi ftalocianinici, ca, de exemplu, a ftalocianinei de cobalt slab sulfonate, cu hidrosulfit de sodiu în mediu alcalin, se formează aşa-zişii « derivaţi leuco » ai ftalocianinei, care pot fi folosiţi la fel ca şi coloranţii de cuvă. Se crede că structura redusă a ftalocianinei (12) conţine doi atomi de hidrogen iminic faţă de structura normală a ftalocianinei (13).

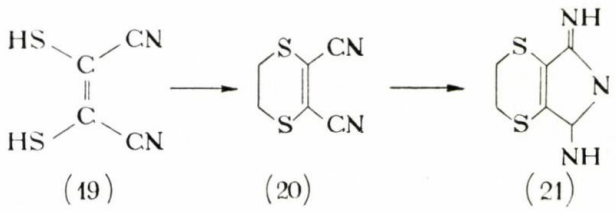
Compuşii hidrosolubili ai ftalocianinei de cupru se obţin prin clormetilarea ftalocianinei cu formaldehidă şi acid clorhidric şi cvaternizarea piridinei cu grupele clormetilice. Se formează coloranţi (14), care scindează la vopsire piridină şi reacţionează covalent cu celuloza, din fibrele textile, prin intermediul grupelor metilenice, în mod similar cu coloranţii reactivi.

Cu ocazia cercetărilor efectuate asupra mecanismului de reacţie al formării moleculei de ftalocianină la sinteza din anhidrida ftalică şi uree, s-a putut izola din topitura liberă de săruri metalice, la adăugarea azotatului de amoniu, azotatul diimino-izoindoleninei (6), care este tautomer cu 1-amino-3-imino-izoindolenina (7). Acest compus se transformă uşor, la 100°C, în prezenţa sărurilor de cupru sau de nichel, în ftalocianinele metalate corespunzătoare.

Avînd în vedere uşurinţa cu care aceşti compuşi se transformă în ftalocianine, obţinerea directă pe fibră a pigmenţilor ftalocianinici a devenit posibilă. Pe baza acestei descoperiri, 1-amino-2-imino-izoindolenina, precum şi unii derivaţi ai acesteia sînt folosiţi drept coloranţi de developare pentru fibrele celulozice naturale şi regenerate. Dintre aceşti derivaţi se poate menţiona 1-amino-3-imino-5-fenil-izoindolenina (15), care dă o ftalocianină verde la developare, izoindolenina piridinică (16) care vopseşte în albastru-roşcat şi derivatul (18), obţinut din nitrilul unui acid dialchil-maleinic (17), care formează pe fibră o octaalchil-tetra-aza-porfină pur violetă.

Coloranţii gri, albastru marin şi negru se obţin pe fibre celulozice prin folosirea 1-amino-4,7-ditia-4, 5, 6, 7-tetrahidroizoindoleninei (21) în amestec cu 1-amino-3-imino-izoindolenina.

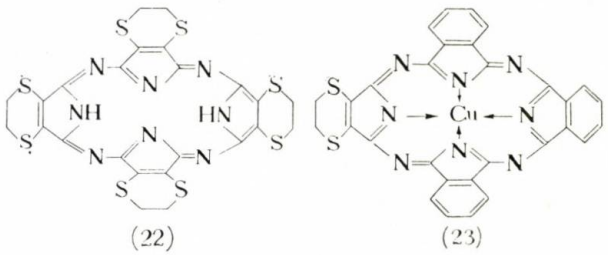
Compusul (21) se obţine după următoarea sinteză: dinitrilul acidului dimercapto-maleinic (19) — obţinut uşor din disulfură de carbon şi cianură de sodiu — se condensează cu clorură sau bromură de etil. Se formează diciano-3,6-ditiaciclohexen (20), din care se obţine în prezenţa acidului bromhidric, cu metanol amoniacal, compusul (21):



(19) (20) (21)

Fig. 8.

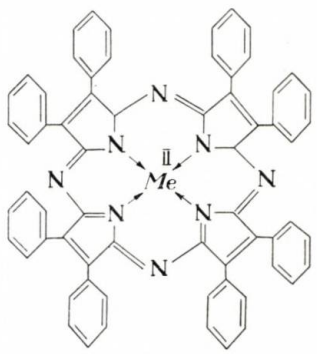
1-amino-4, 7-ditia-4, 5, 6, 7-tetrahidro-izoindolenina singură se transformă prin tetramerizare într-o tetra-aza-porfină cu nuclee ditia-ciclohexenice anelate (22). Prin condensare mixtă, se formează ftalocianine mixte de tip (23):



(22) (23)

Fig. 9.

Octafenil-tetra-aza-porfina (24) şi derivaţii polialchilaţi ai acesteia au fost sintetizaţi din α,β-dician-stilben, respectiv din tetraalchil-dicianstilben.



(24)

Fig. 10.

Compuşii metalici ai acestor analogi ai ftalocianinei pot fi întrebuinţaţi ca acceleratori de oxidare la polimerizarea monomerilor şi ca sicativi şi pigmenţi pentru lacuri şi vopsele. Complexul de fier are efectul cel mai bun ca sicativ. Derivaţii polialchilaţi sînt foarte uşor solubili în ulei.

Compuşii ftalocianinici macromoleculari cu proprietăţi semiconductoare au fost obţinuţi din tetracian-difenil-oxid şi ftalodinitril, respectiv din tetracian-benzen şi acid piromelitic *.

Majoritatea producţiei de compuşi ftalocianinici se întrebuinţează ca pigmenţi în industria vopselelor, lacurilor şi la prelucrarea materialelor plastice. Ei au rezistenţe excelente la agenţi chimici, la lumină şi la intemperii şi au nuanţe strălucitoare. Prin elaborarea derivaţilor ftalocianinici solubili în apă şi, mai ales, prin sinteza izoindoleninelor, care servesc la developarea coloranţilor ftalocianinici, pe fibre textile, clasa ftalocianinelor a găsit şi o utilizare largă în industria textilă.

* Rev. Chim., **13**, nr. 6, 1962, p. 368.

RUBRICA
tînărului inginer

Legarea instalaţiilor tehnologice (aparate şi conducte) la pămînt, pentru protejarea contra descărcărilor de electricitate statică

G. Cristea

Electricitatea statică poate apărea la mişcarea curelelor de transmisie, la trecerea gazelor şi lichidelor prin ţevi şi aparate (de exemplu benzină, benzen, toluen, eter, sulfură de carbon gaze de petrol etc.) şi în alte cazuri.

Pot apărea descărcări electrice şi cînd se sudează în instalaţie pe traseul unei conducte fără a se lua măsurile de protecţie necesare la sudura electrică.

Măsuri de protecţie

Toate aparatele şi conductele se leagă la pămînt cel puţin într-un punct.

Flanşele aparatelor, conductelor sau ale altor piese care sînt izolate între ele trebuie să aibă legătură de ocolire.

În cazul cînd aceste legături de ocolire a obiectului izolator nu se pot executa, fiecare porţiune se leagă separat la pămînt.

Toate rezervoarele se leagă la pămînt. Piesele mobile din interiorul rezervoarelor (racorduri flexibile, plutitoare etc.) se leagă la rezervor cu un fir flexibil.

Construcţiile metalice diverse, şinele rampelor de încărcare, gurile de încărcare etc. se leagă în mod obligatoriu la pămînt.

În timpul umplerii, autocisternele şi cisternele C.F. se leagă la pămînt. Pentru aceasta se va prevedea priza de pămînt necesară.

Furtunurile flexibile se leagă în mod obligatoriu de ţeava de umplere sau de ştuţul de racord.

Executarea legăturilor la pămînt

Prize de pămînt. Acestea se pot executa în două sisteme:

a) concentrate, exterioare, cu legături separate de la aparate;

b) în circuit, pe perimetru. În acest caz prizele se unesc printr-o bară de oţel la care se duc legăturile de la aparate.

Priza de pămînt se execută din ţevi de oţel cu diametrul de 35—50 mm şi grosimea peretelui de minimum 3,5 mm. Lungimea prizei este variabilă în funcţie de natura terenului şi se ia de 1,5—2 m. În condiţii defavorabile poate ajunge pînă la 3 m. Nu se folosesc prize mai lungi, deoarece s-a constatat că peste această lungime conductanţa prizei nu creşte corespunzător. În orice caz, priza trebuie să fie mai lungă decît limita de îngheţare a terenului.

Se recomandă ca ţevile să fie zincate sau plumbuite.

Pentru a reduce rezistenţa la curgere a curentului şi pentru a egaliza curba de distribuire a potenţialului care ia naştere pe sol, prizele separate se unesc între ele prin bare sudate, pentru a forma circuitul pe perimetru. Secţiunea barelor este de minimum 100 mm² pentru oţel.

Prizele de pămînt şi circuitul pe perimetru se aşază la o distanţă de 1—1,5 m de zona protejată. La suprafeţe mari se pot amenaja prize şi în interiorul zonei.

Distanţa maximă admisă între prize este de 40 m. Pentru o protecţie mai bună prizele se aşază mai aproape. În practică, prizele de pămînt se aşază la distanţă mică una de alta, de obicei egală cu lungimea unei prize. În condiţii favorabile, se poate ajunge pînă la 20 m.

Prizele de pămînt se pot executa şi din foi de cupru, zinc etc. îngropate. Cele mai răspîndite sînt prizele din ţeavă, care sînt uşor de montat.

Conductanţa prizei de pămînt depinde de natura solului, respectiv de rezistenţa specifică a solului. Aceasta este influenţată de umiditate, temperatură, grad de tasare, prezenţa sărurilor sau a acizilor etc.

Rezistenţa specifică (rezistivitatea) a unui teren uscat este apropiată de infinit. O umiditate peste 15% nu influenţează rezistivitatea. La o creştere a umidităţii peste 70—80% rezistenţa solului creşte. Cu cît tasarea solului este mai mare cu atît rezistivitatea este mai mică. Prezenţa sărurilor şi a acizilor scade rezistivitatea solului. Rezistivitatea solului poate fi calculată. Practic se măsoară şi se aduc corecţii care ţin seama de variaţia posibilă a rezistivităţii solului în cursul anului.

Prizele de pămînt se îngroapă în locuri cu umiditate mare sau în locuri cu nivelul apelor subterane ridicat. În cazuri defavorabile, mărirea conductibilităţii în jurul prizei se poate realiza prin:

a) înlocuirea pămîntului cu altul cu rezistivitate mai mică;

b) umezire;

c) acoperirea terenului cu substanţe care atrag umiditate;

d) introducerea de săruri în jurul prizei.

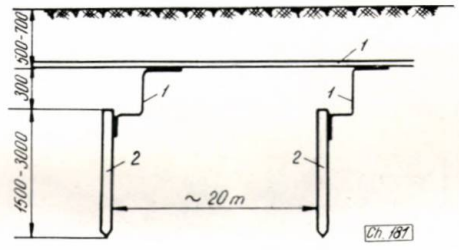


Fig. 1. Prize de pămînt în circuit:
1 — bară de oţel; $s = 100$ mm²; *2* — ţeavă cu diametrul de 35—50 mm; grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

Pentru înlocuirea pămîntului se sapă o groapă cilindrică cu diametrul de cel puţin 0,5 m, care se umple apoi cu pămînt negru, pămînt argilos etc. În acest mod, conductibilitatea solului creşte de 2—4 ori. Prin adăugarea unei soluţii de sare de bucătărie (NaCl) 0,1%, conductibilitatea solului creşte de şase ori, iar prin introducerea unei soluţii de NaCl 1%, conductibilitatea creşte de 23 de ori. Soluţia de NaCl se introduce fie prin interiorul ţevii găurite în prealabil (minimum 30 de găuri cu diametrul de 10 mm pe metru), fie din exterior. Se introduc 30—40 kg sare cu 1—1,5 l apă/kg sare.

Introducerea soluţiei de sare în interiorul ţevii este mai comodă, dar eficacitatea este mai redusă.

Pentru adăugarea sării din exterior se sapă o groapă în jurul prizei cu diametrul de 0,5 m pe jumătate din lungimea ţevii. Se presară sarea amestecată cu pămînt în groapă. Se adaugă 1—2 l apă la 1 kg sare. Metoda aceasta este mai bună. În practică se folosesc ambele metode.

Legarea aparatelor şi conductelor

Barele principale de legare la pămînt (secţiunea 100 mm²) se aşază în afara clădirii, la o adîncime de 0,5—0,7 m, iar în interiorul clădirii, pe canale sau pereţi, pentru ca să poată fi controlate prin revizie exterioară. Fiecare element al instalaţiei legat la pămînt se leagă de bara principală printr-o ramificaţie separată. Legarea în serie a mai multor elemente (aparate sau conducte) nu este admisă.

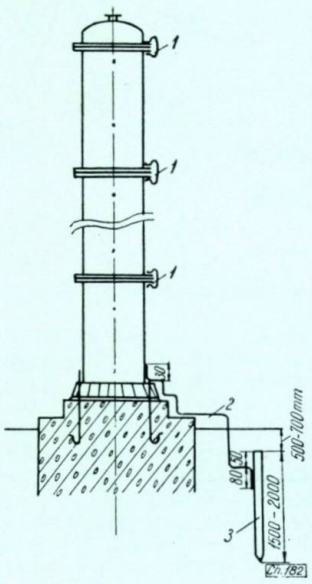


Fig. 2. Legarea unui aparat la pământ cu priză separată:

1 — conductoare de ocolire din oțel, $s = 16$ mm²; *2* — conductor de legare la pământ din oțel, $s = 48$ mm²; *3* — prize de pământ din oțel, țeavă Ø 35—50 mm, grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

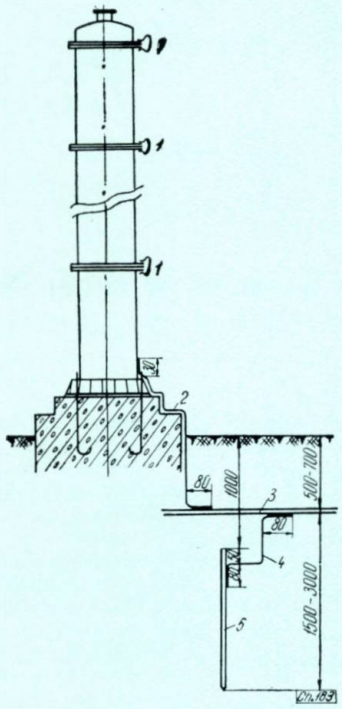


Fig. 3. Legarea unui aparat la pământ cu prize în circuit:

1 — conductor de ocolire din oțel, $s = 16$ mm²; *2* — conductor de legare la pământ din oțel, $s = 48$ mm²; *3* — bară principală din oțel, $s = 100$ mm²; *4* — legătura la priză din oțel, $s = 100$ mm²; *5* — priza de pământ din oțel, țeavă Ø 35—50 mm, grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

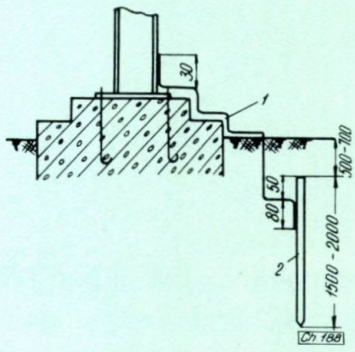


Fig. 8. Legarea la pământ a unui schelet metalic:

1 — conductor de legare la pământ din oțel, $s = 40—60$ mm²; *2* — priza de pământ din oțel, țeavă Ø 35—50 mm, grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

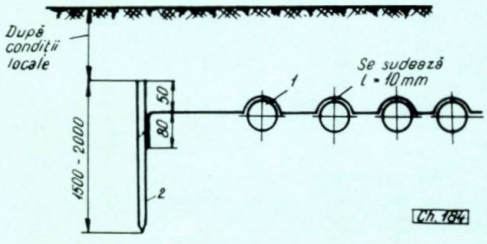


Fig. 4. Legarea la pământ a conductelor subterane:

1 — conductor de legare la pământ din oțel, $s = 40—60$ mm²; *2* — priza de pământ din oțel, țeavă Ø 35—50 mm, grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

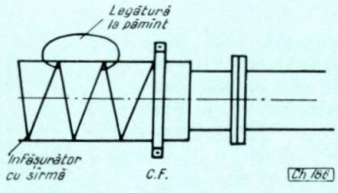


Fig. 6. Legarea la pământ a furtunurilor.

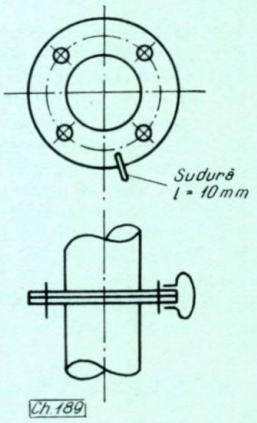


Fig. 9. Prinderea conductorului de ocolire a flanșelor.

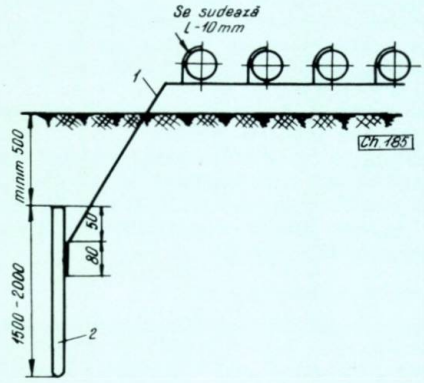


Fig. 5. Legarea la pământ a conductelor aeriene:

1 — conductor de legare la pământ din oțel, $s = 40—60$ mm²; *2* — priza de pământ din oțel, țeavă Ø 35—50 mm, grosimea peretelui minimum 3,5 mm.

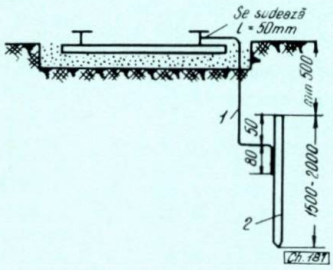


Fig. 7. Legarea la pământ a liniei C.F.:

1 — conductor de legare la pământ din oțel 40 × 4 mm; *2* — priza de pământ din oțel, țeavă Ø 50 mm.

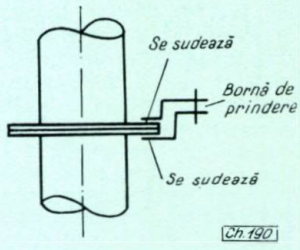


Fig. 10. Prinderea conductorului de ocolire a flanșelor cu demontare frecventă.

Se folosesc următoarele conductoare:

— Pentru aparatură metalică — rezervoare, conducte, dispozitive de încărcare, descărcare, platforme metalice etc., o plat-bandă de oţel cu secţiunea minimă de 48 mm² şi grosimea de cel puţin 4 mm.

— Pentru autocisterne — cabluri de oţel cu diametrul de minimum 6 mm.

— Furtunurile sau conductele flexibile de oţel se leagă cu un cablu de oţel cu secţiunea de minimum 12 mm².

— Pentru legăturile de ocolire a flanşelor aparatelor sau conductelor sau altor piese izolatoare se foloseşte sîrmă de oţel cu secţiunea minimă de 16 mm².

În cazul folosirii conductoarelor din cupru sau din alt material, secţiunile se reduc corespunzător.

Toate legăturile se efectuează prin sudură sau lipire. Legarea la pămînt prin prinderea conductorului de şuruburile de îmbinare a flanşelor nu este admisă.

Pentru cazuri excepţionale, acolo unde se fac demontări frecvente în condiţii de exploatare care nu permit sudură în timpul lucrului, se pot executa legăturile de ocolire cu plăcuţe speciale prinse în şuruburi. Locul de îmbinare se cositoreşte sau se acoperă cu alt material inoxidabil.

Barele de oţel de la suprafaţă, dacă nu sînt zincate, se protejează cu o vopsea de ulei.

Trebuie dată o atenţie deosebită legării conductoarelor între ele, deoarece nu se admit întreruperi în reţeaua de legare la pămînt.

Bibliografie

1. Cerniak, I. I. Tehnica securităţii şi tehnica protecţiei contra incendiilor la transportul şi depozitarea produselor petroliere. I.D.T. Bucureşti 1952.
2. Bezuglov, P. T. Paza contra incendiilor în întreprinderile industriei petroliere. I.D.T., Bucureşti, 1953.
3. Lepeskin, G. G. şi Svistkov, V. V. Construcţia depozitelor de produse petroliere pentru întreprinderile industriale. I.D.T., Bucureşti, 1953.
4. *** Manual de protecţia muncii. C.C.S., Bucureşti, 1962.
5. *** Condiţii tehnice de prevenire şi stingere a incendiilor la proiectarea întreprinderilor de prelucrare a ţiţeiului şi gazelor. Bucureşti, 1955

PROTECŢIA muncii

Măsuri de protecţia muncii la recipientele stabile sub presiune

P. Podjevin

Recipientele sub presiune sînt folosite în majoritatea proceselor tehnologice din industrie. În funcţie de destinaţie, recipientele pot avea construcţii diferite atît ca formă cît şi ca execuţie.

În tehnica modernă există tendinţa măririi presiunii de regim în scopul îmbunătăţirii randamentului. Folosirea presiunilor înalte impune însă o atenţie deosebită atît în ceea ce priveşte proiectarea şi construirea recipientelor, cît şi asupra problemelor de protecţia muncii în exploatarea lor.

Progresele realizate atît în metalurgie cît şi în tehnica sudurii au permis să se asigure, prin măsuri constructive, o securitate ridicată la exploatarea recipientelor. Modul de construire a recipientelor trebuie să asigure o funcţionare fără defecţiuni şi o deservire fără pericol.

Instituţia sau întreprinderea care întocmeşte proiectul de construcţie a recipientului răspunde de concepţia corectă a construcţiei, de calculul de rezistenţă al tuturor pieselor şi de alegerea materialelor. Întreprinderea constructoare trebuie să asigure calitatea execuţiei, iar materialele folosite să fie în conformitate cu proiectul recipientului şi instrucţiunile tehnice în vigoare.

Factorii de bază care influenţează rezistenţa recipientelor sînt temperatura şi presiunea. În instrucţiunile tehnice în vigoare recipientele sînt clasificate în cinci categorii, în funcţie de presiunea şi temperatura de lucru (tabela 1).

Tabela 1

CLASIFICAREA RECIPIENTELOR SUB PRESIUNE

Categoria recipientului	Presiunea nominală, kgf/cm²	Temperatura maximă a peretelui, °C
I	51 pînă la 850	pînă la 750
II	51 pînă la 850	pînă la 550
III	51 pînă la 850	pînă la 475
IV	17 pînă la 50	pînă la 350
V	pînă la 16	pînă la 200

Recipientele se deosebesc între ele în privinţa materialului din care sînt executate, calculului, execuţiei şi controlului lor.

Pentru stabilirea categoriei unui recipient, pe lîngă presiune şi temperatură trebuie să se ţină seamă şi de o serie de alţi factori care influenţează asupra pericolului de avarie şi accidente.

Aceşti factori pot fi:

1. Corosivitatea, toxicitatea, inflamabilitatea şi explozivitatea fluidului din recipient.

2. Posibilitatea de a se realiza în recipient o temperatură şi o presiune foarte ridicate faţă de cele normale, din cauza unei reacţii chimice sau datorită unei surse de căldură.

3. Existenţa unor elemente parţial sau total nedeterminate provenite din felul construcţiei, din modul de execuţie sau din sistemul de exploatare.

4. Dezvoltarea de către fluidul aflat sub presiune a unei energii foarte mari, în cazul defectării recipientului, care poate produce avarii importante. Energia eliberată în cazul unei destinderi bruşte a fluidului este în funcţie de temperatura, presiunea şi volumul recipientului.

5. Expunerea recipientului (în vederea încălzirii) la acţiunea directă a focului, gazelor sau electricităţii.

Recipientele stabile sub presiune se instalează în săli proprii, în săli de producţie sau în aer liber, în funcţie de mărimea lor, de fluidul pe care-l conţin, de destinaţie şi de condiţiile de exploatare. Încăperile în care sînt instalate recipientele sub presiune trebuie să corespundă condiţiilor de tehnica securităţii şi igiena muncii. Aceste încăperi trebuie să fie suficient de mari, luminoase, uscate, să aibă o temperatură normală şi să fie bine ventilate. Înălţimea încăperilor depinde de înălţimea recipientelor. La încăperile în care se degajă cantităţi importante de căldură, vapori de apă sau gaze, înălţimea se stabileşte ţinînd seama de procesul tehnologic şi de asigurarea îndepărtării căldurii în exces, a umezelii şi a gazelor din zona de lucru.

Amplasarea construcţiilor pentru instalaţiile sub presiune faţă de alte construcţii ale întreprinderii se face în funcţie de gradul de pericol pe care îl prezintă instalaţiile respective.

Încăperile trebuie să fie prevăzute cu o instalaţie de ventilaţie care să nu permită impurificarea aerului cu gaze toxice peste limita admisă de norme. De asemenea, instalaţiile cu radiaţii puternice de căldură trebuie să fie izolate termic, şi în unele cazuri se prevăd anumite sisteme de protecţie pentru personalul de deservire, cum ar fi perdelele de aer, perdelele umede, ecranele etc.

Pentru îndepărtarea din încăperi a gazelor şi vaporilor mai grei decît aerul, gurile de aspiraţie trebuie aşezate sub nivelul la care se formează acestea, iar pentru îndepărtarea

Tabela 2

MATERIALE PENTRU GARNITURILE DE ETANŞARE

Materialul garniturii	Mediul de lucru	Temperatura maximă a mediului, °C	Presiunea maximă de regim, kgf/cm²
Carton uleiat	apă, petrol, uleiuri	40	40
Cauciuc (masiv)	apă, aer, vid	30	3
Cauciuc cu inserţie de pînză	apă, aer	60	6
Cauciuc cu inserţie metalică	apă, aer	90	10
Clincherit *	apă, abur	⩽450	⩽ 50
Clincherit special **	benzină, petrol, uleiuri	100	75
Policlorură de vinil	acizi, benzină	60	40
Azbest (carton)	gaze de ardere ş. a.	450	1,5
Plumb	acizi ***	140	2

Observaţii : * Limitele de utilizare a clincheritului depind de calitatea acestuia.

** Clincherit fabricat cu cauciuc sintetic.

*** A se consulta tabele de coroziune.

gazelor mai uşoare decît aerul ele vor fi aşezate deasupra nivelului la care se formează.

Dacă aerul nu poate fi purificat de gaze şi vapori toxici, el trebuie eliminat într-un strat superior al atmosferei, ţinînd seama de condiţiile locale naturale şi de centrele populate din jur.

Metoda de purificare a gazelor şi vaporilor toxici, precum şi înălţimea la care se elimină aerul viciat trebuie să aibă acordul inspecţiei sanitare de stat.

Scăpările de gaze sau vapori prin neetanşeităţile instalaţiei pot produce amestecuri explozive sau inflamabile. De asemenea, infiltrarea aerului în instalaţii poate avea acelaşi efect. Pentru evitarea acestor situaţii o atenţie deosebită trebuie acordată etanşeităţii instalaţiei. Prin reducerea la minimum a îmbinărilor prin flanşe, atît la recipiente cît şi la conducte, se poate asigura o mai bună etanşare. Alegerea corespunzătoare a materialului garniturilor de etanşare în raport cu condiţiile de lucru ale instalaţiei este o condiţie de bază pentru buna funcţionare a ei. Astfel, la recipientele de oxigen garniturile de etanşare trebuie să fie confecţionate numai din materiale anorganice. La recipientele pentru presiune înaltă nu se recomandă folosirea garniturilor noi. Acestea se pot totuşi folosi atunci cînd construcţia îmbinărilor nu permite ieşirea garniturii datorită presiunii din interior sau efortului de strîngere a garniturii.

În tabela 2 se dau cîteva materiale pentru garnituri de etanşare şi condiţiile de folosire în funcţie de modul de lucru, de temperatură şi de presiune (după N. S. Acerkan. Manualul constructorului de maşini, Moscova).

Pentru verificarea etanşeităţii recipientelor, acestea trebuie supuse la probe de presiune.

În încăperile industriale unde pot apărea pe neaşteptate cantităţi de substanţe care pot produce intoxicaţii acute, incendii sau explozii, trebuie să se prevadă o ventilaţie de siguranţă pentru evacuarea aerului viciat.

Pentru încălzirea încăperilor industriale, sistemul de încălzire se stabileşte în funcţie de condiţiile în care se desfăşoară procesul tehnologic. Astfel, nu se admite încălzirea cu flacără în încăperile unde sînt substanţe inflamabile. În aceste încăperi se recomandă încălzirea cu apă caldă. În fabricile de acetilenă nu se admite încălzirea decît cu apă caldă sau cu abur de joasă presiune, pînă la 0,2 kgf/cm². La depozitele de clor se recomandă încălzirea prin insuflarea cu aer cald, iar temperatura maximă admisă în depozit este de + 40°C.

Sistemul de încălzire pentru încăperile industriale cu degajări de gaze şi vapori neinflamabili şi neexplozibili se alege de acord cu organele inspecţiei sanitare de stat. Pentru încăperile cu degajări de praf, vapori, gaze explozibile şi inflamabile, sistemul de încălzire se stabileşte de acord cu organele P.C.I., în funcţie de proprietăţile fizico-chimice ale prafului, vaporilor sau gazelor.

Iluminatul raţional al încăperilor are o deosebită importanţă pentru sănătatea şi securitatea muncitorilor şi pentru creşterea productivităţii muncii.

Iluminatul insuficient al aparatelor de măsură şi control (termometre, manometre, sticle de nivel etc.) nu permite muncitorilor să controleze uşor procesul tehnologic, ceea ce poate duce la avarii şi accidente.

În cazul încăperilor cu pericol de explozie, iluminatul se face de obicei din exterior, prin ferestre speciale, care sînt montate în pereţi sau în tavan.

Atunci cînd în mediul de lucru instalaţiile degajă gaze sau vapori corosivi se folosesc corpuri de iluminat de tip etanş, de construcţie specială.

Încăperile în care se degajă substanţe toxice şi agresive trebuie să aibă pereţii şi plafoanele vopsite sau îmbrăcate astfel încît să nu absoarbă aceste substanţe, să fie protejate de coroziune şi să permită curăţarea, spălarea şi degajarea suprafeţelor.

Denivelările pardoselilor favorizează producerea accidentelor prin cădere. Din această cauză este necesar ca pardoselile încăperilor să fie netede.

În încăperile unde există posibilitatea ca substanţele lichide să se reverse pe pardoseală, aceasta trebuie să fie impermeabilă, să aibă o înclinare de 0,5—1%, să nu fie alunecoasă şi să aibă guri de scurgere pentru lichidele revărsate.

Pardoselile din încăperile unde se întrebuinţează substanţe agresive şi toxice (acizi, baze, produse petroliere etc.) care sînt supuse influenţei acestor substanţe trebuie să fie rezistente faţă de acţiunea lor chimică şi să nu le absoarbă.

În general, pardoselile din încăperile industriale trebuie să fie izolante, compacte şi să aibă rezistenţă mecanică. De asemenea, suprafeţele pardoselilor nu trebuie să fie alunecoase şi, totodată, trebuie să permită efectuarea cît mai uşoară a lucrărilor de întreţinere şi reparaţii.

În încăperile unde pardoseala este supusă la acţiunea apei se folosesc asfaltul, betonul, plăcile de ceramică etc., iar în încăperile unde pardoseala este supusă la acţiunea uleiurilor, bazelor şi acizilor se folosesc asfaltul, betonul antiacid, clincheritul sau plăcile de ceramică cu liant antiacid.

Nerespectarea măsurilor de securitate împotriva incendiilor şi abaterile de la procesul tehnologic sînt cauze care pot provoca incendii sau explozii.

Cunoscînd limitele de explozie, temperatura de aprindere, punctul de inflamabilitate cît şi alţi factori caracteristici ai fluidelor din recipiente se pot lua măsurile necesare pentru menţinerea în instalaţie a unui regim tehnologic fără pericol de avarii şi accidente.

BREVETE

Brevet U.R.S.S. nr. 144472/1962:

Procedeu de separare a butadienei din gazele de la piroliza petrolului

În condiţii industriale, la izolarea butadienei din amestecul de hidrocarburi cu patru atomi de carbon, prin metoda rectificării extractive, drept agent de extracţie se foloseşte numai furfurolul. Acesta, sub acţiunea temperaturii, polimerizează parţial în blazul de distilare; de aceea, înainte de reintroducerea în ciclu, este necesară o distilare a lui.

Metoda propusă în brevet constă în aceea că drept solvent se utilizează etilcelosolvul, care conţine 20% apă. Acesta nu polimerizează, şi deci nu mai este necesară distilarea lui la recirculare. În afară de aceasta, punctul de fierbere al etilcelosolvului este de 134,9°C, faţă de 161,9°C, cel al furfurolului, ceea ce permite să se reducă cheltuiala de energie pentru încălzirea blazului de distilare şi a coloanei.

Brevet U.R.S.S. nr. 147179/1962:

Procedeu de purificare a izoprenului

Sînt cunoscute metodele de purificare a izoprenului de ciclopentadienă. Aceste procedee însă nu duc la un grad înalt de puritate, şi unele dintre ele prezintă pericol de explozie.

Procedeul propus se caracterizează prin aceea că izoprenul se tratează cu soluţie apoasă 15—25% de acid maleic. Aceasta permite simplificarea procesului de purificare şi mărirea gradului de purificare.

Acest procedeu se bazează pe faptul că la temperatura de 20—40°C izoprenul nu reacţionează cu acidul maleic, iar ciclopentadiena reacţionează cantitativ. Produsul reacţiei ciclopentadienei cu acidul maleic se filtrează. Conţinutul ciclopentadienei în izopren după purificare este de 0,0003%.

SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev şi A. Cosmin: **Dozarea nitritometrică a clorhidratului de procaină din produsul «Procafin» în prezenţa unui indicator intern**

În lucrări anterioare, autorii au pus la punct dozarea unor medicamente ce conţin în molecula lor gruparea amino aromatică primară printr-o metodă numită de ei «nitritometrică», folosind o soluţie titrată de nitrit de sodiu în prezenţă de bromură de potasiu cu rol de catalizator şi indicator intern oranj IV sau galben metanil.

Această metodă a fost aplicată atît la dozarea substanţelor ca atare (colecţia Conferinţei naţionale de farmacie, Bucureşti 1958, p. 147–155; p 155–159: Farmacia nr. 4, 1958, p. 327–332; Arzneimittelstandardisierung nr. 2, 1960, p. 1–10, Rev. Chim., nr. 3, 1962, p. 170; nr. 4, 1962 p. 239; Die Pharmazie **17,** nr. 8, 1962, p. 437–440), cît şi la titrarea acestora din diferite amestecuri medicamentoase industriale sau magistrale (Farmacia, nr. 1, 1959, p. 9–13; nr. 1, 1961, p. 43–48; Rev. Chim. nr. 7, 1960, p. 422), stabilindu-se totodată şi unele particularităţi ale metodei.

Termenul de nitritometrie a fost acceptat şi de alţi cercetători, iar unii dintre ei au extins această metodă la noi substanţe şi amestecuri (H. Beral şi colab. Ph. Zentralhalle **99,** 1960, p. 614; E. Gavrilă şi colab. Farmacia nr. 9, 1961, p. 541; V. S. Eremeieva şi colab. Apt. Delo nr. 3, 1960, p. 60; A. A. Semenykeva şi colab. Apt. Delo nr. 3, 1960, p. 58).

S-a propus şi o variantă care constă în folosirea unui amestec de indicatori oranj IV şi albastru de metilen (V. S. Eremeieva, A. A. Semenykeva).

În anul 1960, metoda nitritometrică a fost oficializată în suplimentul la Farmacopeea romînă (VII), iar în anul 1961 a fost introdusă în Farmacopeea U.R.S.S. (IX) varianta care foloseşte amestecul de indicatori.

Obiectul prezentei lucrări îl formează cercetările efectuate cu scopul de a se stabili o tehnică de dozare a clorhidratului de procaină din Procafin, produs al industriei noastre şi care conţine clorhidrat de procaină (2,73%), alături de cafeină şi benzoat de sodiu (4,24%), stabilizată prin adăugare de pirosulfit de sodiu (0,12%) şi acid benzoic (0,15%). Întrucît pirosulfitul de sodiu se găseşte în soluţie ca sulfit acid de sodiu, care interferează metoda nitritometrică, acesta se elimină prin precipitare cu exces de azotat de plumb, iar excesul de azotat de plumb precipită sub formă de benzoat de plumb.

Pentru a se stabili ordinea precipitării cu plumb a anionilor din soluţia de Procafin au fost necesare determinarea în prealabil a solubilităţii sulfitului de plumb (5.10^{-5} moli/l) şi verificarea solubilităţii benzoatului de plumb ($3{,}9.10^{-3}$ moli/l). Ţinînd seama că în literatura de specialitate solubilitatea clorurii de plumb este dată 2.10^{-2} moli/l, rezultă că ordinea precipitării este: sulfit, benzoat şi clorură de plumb. Aceste date au servit la stabilirea condiţiilor de lucru.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt:

– soluţie 0,1 *M* de nitrit de sodiu cu factor stabilit pe acid sulfanilic purificat sau pe anestezină;

– soluţie 10% de acid clorhidric;

– bromură de potasiu;

– soluţie 10% de azotat de plumb;

– soluţie de indicator 0,10 g oranj IV (tropeolină *OO* sau galben metanil) în 100 ml apă.

Tabela 1

DOZAREA CLORHIDRATULUI DE PROCAINĂ DIN SOLUŢIA «PROCAFIN» CARE CONŢINE 2,73% CLORHIDRAT DE PROCAINĂ

Nr. crt.	Găsit g/100 ml	Eroare faţă de *M*
1	2,725	−0,003
2	2,750	+0,022
3	2,725	−0,003
4	2,725	−0,003
5	2,725	−0,003
6	2,725	−0,003
7	2,740	+0,012
8	2,725	−0,003
9	2,731	+0,003
10	2,725	−0,003
11	2,725	−0,003
12	2,725	−0,003

$M = 2{,}728$; $S_M = \pm 0{,}0023$; $S = \pm 0{,}0080$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 2{,}728 \pm 0{,}005$.

Modul de lucru

Se pipetează 12,5 ml Procafin soluţie într-un balon cotat de 25 ml, se introduc 3 ml soluţie de azotat de plumb, se agită bine şi se completează cu apă la semn. Se agită din nou şi se filtrează printr-un filtru cantitativ (bandă albastră). Se aruncă primii 10 ml din filtrat, se iau în lucru următorii 10 ml, se adaugă 5 ml soluţie 10% acid clorhidric, 1–2 g bromură de potasiu, 0,5 ml soluţie de indicator şi se titrează cu soluţie de nitrit de sodiu dintr-o microbiuretă pînă la virajul indicatorului.

1 ml soluţie 0,1 *M* de nitrit de sodiu corespunde la 0,02728 g clorhidrat de procaină.

Rezultatele obţinute pe un produs preparat cu conţinutul exact al componentelor sînt înscrise în tabela 1.

Aplicarea metodei s-a făcut pe o soluţie din fiole provenite din producţia industriei noastre de medicamente, rezultatele fiind înscrise în tabela 2.

Tabela 2

DOZAREA CLORHIDRATULUI DE PROCAINĂ DIN PRODUSUL «PROCAFIN» PRODUCŢIE INDUSTRIALĂ

Nr. crt.	Găsit g/100 ml	Eroare faţă de *M*
1	2,66	0,00
2	2,65	−0,01
3	2,65	−0,01
4	2,67	+0,01
5	2,67	+0,01
6	2,67	+0,01
7	2,67	+0,01
8	2,67	+0,01
9	2,69	+0,03
10	2,67	+0,01
11	2,66	0,00
12	2,67	+0,01

$M = 2{,}66$; $S_M = \pm 0{,}0037$; $S = \pm 0{,}015$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 2{,}66 \pm 0{,}008$.

Metoda stabilită nu este interferată de prezenţa cafeinei. Adaosul de albastru de metilen în cazul indicatorilor folosiţi nu aduce nici un fel de avantaje.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

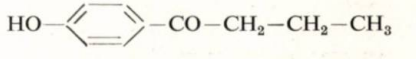
H. Beral şi T. Constantinescu: **Dozarea *p*-oxipropiofenonei din comprimatele de Frenantol H-365**

Frenantolul este un derivat de sinteză propus în terapeutică de Perrault în anul 1949 în echilibrarea şi frînarea blocului neurohipofizar [1,4].

Frenantolul se administrează sub formă de comprimate a 0,25 şi 0,50 g, în supozitoare a 1 g, în unguente de 12% şi în soluţii injectabile de 5 ml a 0,25 g propionat de *p*-oxipropiofenonă.

Frenantolul mai apare sub denumirile de: Profenonă, Frenohypon, Paroxan, P.O.P., B 360 etc. [2]

În aceste forme farmaceutice, partea activă o constituie *p*-oxipropiofenona sau 1-(4-hidroxifenil)-1-propanonă:



p-oxipropiofenona are greutatea moleculară 150,17 şi următorul conţinut [2]: C = 71,98%; H = 6,71%; O = 21,31%.

A fost obţinută pentru prima oară de Perkin, prin încălzirea fenolului cu un exces de clorură de propil [2,3].

În prezenta lucrare, autorii au studiat posibilitatea de dozare a *p*-oxipropiofenonei din comprimatele de Frenantol. Experimentările au fost efectuate pe comprimate a 0,25 g *p*-oxipropiofenonă, produse de firma Laroche Navarron. Aceste comprimate au formă cilindrică, de culoare albă, cu marginile rotunjite, avînd ştanţat pe o faţă H—365 şi 0,25, iar pe cealaltă

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA *p*-OXIPROPIOFENONEI DIN FRENANTOL COMPRIMATE A 0,25 g (GREUTATEA MEDIE 0,505 g)

Nr. determinării	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g/compr.	Eroarea absolută față de M	Calculul statistic
1	0,1336	0,2435	+0,0028	M = 0,2407
2	0,1510	0,2416	+0,0009	S_M = 0,0012
3	0,1424	0,2382	−0,0025	
4	0,1434	0,2460	+0,0053	S = 0,0039
5	0,1532	0,2460	+0,0053	α = 0,95
6	0,1352	0,2406	−0,0001	
7	0,1415	0,2352	−0,0055	t_α = 2,26
8	0,1536	0,2407	0,0000	A = 0,2407 ± 0,0027 g/compr.
9	0,1275	0,2412	+0,0005	
10	0,1587	0,2343	−0,0064	

față un șanț median și literele L și N în fiecare emisferă.

Cercetările au avut la bază cunoașterea proprietăților fizico-chimice ale *p*-oxipropiofenonei [1,2,3,4]. Nu se menționează decît acelea care au dus la stabilirea metodei de dozare.

p-oxipropiofenona este solubilă în apă în proporție de 1 g/2 896 ml la 15°C și de 1 g/30 ml la 100°C [3,4]. Din soluții apoase cristalizează sub fomă de cristale prismatice cu punct de topire cuprins între 148 și 149°C [2,3,4].

p-oxipropiofenona este foarte solubilă în soluții alcaline și alcool [2,3].

Prin bromurare se obține un derivat dibromurat cu punct de topire de 100°C [3].

Prin extracție din soluție apoasă la fierbere s-a obținut, din comprimatele de Frenantol, *p*-oxipropiofenona sub formă de cristale prismatice, albe, care s-au topit la 149°C.

Experimentînd reacția de bromurare a *p*-oxipropiofenonei pentru a o transforma în reacție cantitativă la dozarea comprimatelor de Frenantol au fost obținute rezultate pozitive.

Principiul metodei constă în precipitarea derivatului dibromurat a *p*-oxipropiofenonei în mediu acid, cu o soluție 0,1 *n* de BrO_3K și KBr și dozarea excesului de brom cu o soluție 0,1 *n* de $Na_2S_2O_3$, după ce se adaugă iodură de potasiu.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: soluție HCl 10%; soluție $KBrO_3$ 0,1 *n*; KBr; KJ; soluție $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*.

Modul de lucru

Se cîntăresc 30 de comprimate și se calculează greutatea medie a unui comprimat.

10 comprimate se pulverizează, iar din pulberea obținută se cîntăresc, la balanța analitică, aproximativ 0,1—0,15 g într-un flacon cu dop rodat. Se dizolvă în 25 ml HCl 10% prin ușoară încălzire. După răcire, se adaugă circa 2 g KBr și 30 ml soluție 0,1 *n* de $KBrO_3$. Se închide flaconul cu dopul și se agită. După un repaus de circa 10 min, în care se mai agită din cînd în cînd, se adaugă circa 2 g KJ și se titrează excesul de brom cu o soluție 0,1 *n* de $Na_2S_2O_3$ pînă la incolor.

Excipienții prezenți în comprimat nu împiedică titrarea.

1 ml $KBrO_3$ 0,1 *n* corespunde la 0,00375 g *p*-oxipropiofenonă.

Rezultatele obținute în urma determinărilor sînt trecute în tabela 1.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

1. *** Chemie Lexikon, vol. I, p. 1 558.
2. *** Index Merck 1960, p. 544.
3. Lebeau, P. și Janot, M. M. Traité de Pharmacie chimique, vol. II, p. 827.
4. *** Hagers Handbücher der Pharmazeutischen Praxis, Ed. II, 1958, p. 1 107.

R. Vasiliev și V. Scînteie-Pazarina:

Dozarea spectrofotometrică a synopenului

Sub denumirile de synopen, clorneoantergan, halopiramine, suprastin, anafilin, în terapeutică se folosește ca antihistaminic clorhidratul de *N*-dimetilaminoetil-*N*-*p*-clorbenzil-α-aminopiridină.

Pentru dozarea acestui produs, în literatura de specialitate sînt descrise metodele: cromatografică (F. Huebner, C. A. 1951, 4 606 *a*), polarografică (L. E. Birgenheimen, Jr. J. Christian J. Am. Pharm. Assoc. **40**, 1961, p. 164 din C.A. 1951, 4 882), precum și cele colorimetrice, microgravimetrice și potențiometrice puse la punct de către P. Spacu și E. Antonescu [Academia R.P.R., Studii și cercetări chimice **8** (I) 1960, p. 73—83], pe baza complecșilor formați cu sare Reinicke și cu $K_3[Cr(SCN_6)].4H_2O$. Cercetările autorilor făcute asupra absorbției spectrale a synopenului în domeniul ultraviolet au dus la stabilirea unei metode de dozare care a fost aplicată, cu rezultate bune, la determinarea substanței din comprimate și fiole.

Partea experimentală

Pentru stabilirea metodei de dozare spectrofotometrică s-a folosit drept solvent alcoolul etilic de 95°, întrucît permite obținerea soluțiilor de synopen de concentrații corespunzătoare scopului propus; de asemenea este adecvat pentru extragerea substanței din comprimate, iar în timpul determinărilor nu au avut loc descompuneri sau interacțiuni chimice. Pentru stabilirea curbei de absorbție a synopenului în domeniul ultraviolet au fost folosiți: drept lichid de compensație alcoolul etilic de 95°, soluție-standard de synopen în alcool etilic de 95° 0,001 g/100 ml, spectrofotometrul universal Zeiss Jena, cuve de cuarț de 1 cm grosime.

Valorile extincțiilor obținute pentru fiecare interval de λ = 1 mμ sînt reprezentate în figura 1.

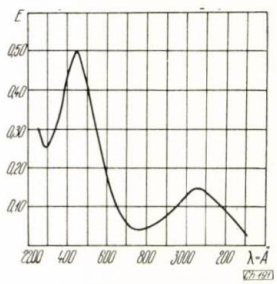


Fig. 1. Curba de absorbție în U.V. a synopenului.

După cum rezultă din această figură, curba de absorbție în ultraviolet a synopenului prezintă două maxime pentru lungimile de undă λ = 245 mμ și, respectiv, pentru λ = 306 mμ și un minim pentru λ = 274 mμ. Pentru verificarea legii Lambert-Beer au fost pregătite soluții de synopen în alcool etilic de 95° de diferite concentrații, stabilindu-se valorile extincțiilor pentru cele două maxime la lungimile de undă respective.

Datele obținute au fost prelucrate statistic prin metoda celor mai mici pătrate, în vederea verificării ipotezei liniarității și, implicit, pentru a stabili dacă este respectată legea Lambert-Beer.

Rezultatele obținute (tabela 1) arată că coeficientul de regresie calculat pentru λ=306 mμ și, respectiv, pentru λ=245 mμ

Tabela 1

Nr. crt.	X (mg)		Y (λ = 245 mμ)		Y (λ = 306 mμ)	
1	0,50	0,250	$\frac{S^2(Y)}{N}$ = 1,2093	0,0680	$\frac{S^2(Y)}{N}$ = 0,0897
2	0,75	0,370		0,969	
3	1,00	0,502	$S(Y^2)$ = 1,3508	0,1348	$S(Y^2)$ = 0,1012
4	1,25	0,609	$S(XY)$ = 2,7565	0,1678	$S(XY)$ = 0,7545
5	1,50	0,727	$\frac{S(X)S(Y)}{N}$ = 2,458	0,2021	$\frac{S(X)S(Y)}{N}$ = 0,6696
$S(X)$ = 5; $\overline{X}$ = 1;		$S(Y)$ = 2,458; $\overline{Y}$ = 0,4918	Coeficient de corelație: $r = 1 > 0,88$ Ecuația liniei de regresie: $Y = 0,477\ X + 0,015$ $m = 10$; $\alpha = 0,95$ $t_\alpha = 2,26$ C, % = 100 ± 3	$S(Y)$ = 0,6696; $\overline{Y}$ = 1,339	Coeficient de corelație: $r = 1,12 > 0,88$ Ecuația liniei de regresie: $Y = 0,1356\ X - 0,0017$ $m = 10$; $\alpha = 0,95$ $t_\alpha = 2,26$ C, % = 100 ± 2	

Tabela 2

Nr. crt.	Denumirea	Conținutul	Cantitatea determinată (C) ($m=10$; $\alpha=0{,}95$; $t_\alpha=2{,}26$; $C=M \pm Vx\, t_\alpha$)
1	Synopen comprimate	25 mg/compr.	24,98 ± 0,75
2	Synopen soluție injectabilă	20 mg/ml	19,96 ± 0,40

este $r > 0{,}88$, de unde rezultă că ipoteza liniarității este confirmată, și deci este respectată legea Lambert-Beer pentru ambele cazuri.

De asemenea s-au calculat coeficienții de regresie, s-a dedus ecuația liniei de regresie și s-a stabilit precizia determinărilor pentru lungimile de undă respective obținînd: pentru $\lambda = 306$ mμ $C = 100 \pm 2$, iar pentru $\lambda = 245$ mμ $C = 100 \pm 3$.

Extincțiile specifice sînt:

pentru $\lambda = 306$ mμ $E^{1\%}_{1cm} = 135$ ($\pm 2\%$),

iar pentru $\lambda = 245$ mμ $E^{1\%}_{1cm} = 500$ ($\pm 3\%$).

Dozarea spectrofotometrică a synopenului din comprimate

Experiențele s-au făcut pe comprimate care conțin 0,025 g synopen comprimat. Tehnica de lucru este următoarea: se cîntărește la balanța analitică o cantitate din comprimate fin pulverizate echivalentă cu 0,025 g synopen, se introduc într-un pahar de laborator de 100 ml, se toarnă aproximativ 20 ml alcool etilic de 95°, se agită și după sedimentarea amestecului se filtrează printr-un filtru cantitativ (bandă albastră) într-un flacon cot$_{at}$ de 100 ml. Operația se repetă pînă cînd se aduce conținutul balonului la semn; 4 ml din această soluție se aduc într-un balon cotat de 100 ml, se completează cu alcool etilic de 95° la semn. Se citește extincția la $\lambda = 245$ mμ, folosind cuve de cuarț de 1 cm grosime și lichid de compensație alcool etilic de 95°. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 2.

Dozarea spectrofotometrică a synopenului din soluții injectabile

Experiențele s-au făcut pe soluții injectabile conținînd 2% synopen. Tehnica de lucru este următoarea: 1 ml soluție injectabilă se introduce într-un balon cotat de 50 ml, se completează cu alcool etilic de 95° la semn; 2,5 ml din această soluție se diluează cu alcool etilic de 95° la 100 ml, astfel încît se obține o concentrație de 0,001 g synopen/100 ml. Se citește extincția pentru $\lambda = 245$ mμ. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 2.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

Cursuri de specializare în domeniul energiei atomice

În cursul anului 1962, Agenția internațională pentru energie atomică (A.I.E.A.) în colaborare cu guvernul Republicii Socialiste Cehoslovace a organizat la Banska Bystrika cursuri de perfecționare pentru cadrele din domeniul energiei atomice. Cursurile au fost frecventate de 70 de specialiști din 21 de țări.

Au conferențiat savanți și cadre didactice din U.R.S.S., S.U.A., Israel, Anglia, R. S. Cehoslovacă și Olanda.

Al XLVI Simpozion internațional de inginerie chimică

Între 5 și 6 iunie 1963 va avea loc la Frankfurt/Main al XLVI-lea Simpozion internațional de inginerie chimică organizat de Federația europeană de inginerie chimică din cadrul Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată.

Tema simpozionului este: fizica și tehnica proceselor de absorbție și desorbție la presiuni scăzute.

În cadrul simpozionului vor fi discutate următoarele probleme:

a) Bazele proceselor fizice dintre gaz sau vapori—corpuri solide.

b) Măsurători și aparate de măsură pentru presiuni parțiale.

c) Tehnica și aplicațiile absorbției și desorbției în aparate speciale (acceleratoare de particule, aparate de fuziune și camere de vid).

Congres internațional de aparate de măsură și control

Cu ocazia celei de-a II-a Expoziții internaționale de aparate de măsură și control va avea loc la Paris, între 14 și 21 noiembrie 1963, Congresul internațional de aparate de măsură și control.

Congresul și expoziția sînt organizate de către Asociația internațională pentru măsuri, control, reglare și automatizare (Mesucona).

În cadrul congresului vor fi discutate următoarele probleme: metrologie dimensională în toate domeniile, măsurători electrice și electronice, analize și măsurători fizico-chimice; control de calitate și reglarea mașinilor, reglarea proceselor de transformare fizico-chimică în producție și a distribuției energiei (inclusiv a celei nucleare); servomecanisme de toate felurile, organe de transmisie; automatizarea fabricației în toate domeniile producției.

Pentru prima oară se vor discuta la un astfel de congres probleme legate de metrologie, controlul și automatizarea în biologie, medicină și navigația spațială.

NOI MEMBRI TITULARI ȘI MEMBRI CORESPONDENȚI AI ACADEMIEI R.P.R.

II. Secția de științe chimice

Membrii titulari: Eugen Angelescu, Coriolan Drăgulescu, Cristofor Simionescu.

Membrii corespondenți: Alexandru Balaban, Cornel Bodea, Emil Bratu, Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu, Mircea Ionescu, Tudor D. Ionescu, Victor Sahini, Șerban Solacolu, Petre Spacu, Gheorghe Suciu, Ion Zugrăvescu.

A III-a Conferinţă unională de termografie

A III-a Conferinţă unională de termografie, care a avut loc la Riga între 19 şi 22 septembrie 1962, a oglindit interesul crescînd al oamenilor de ştiinţă şi specialiştilor din industrie pentru această metodă, care permite înregistrarea variaţiei principalelor proprietăţi ale substanţelor în procesul încălzirii, şi anume pierderea în greutate, modificarea microstructurii, a conductibilităţii electrice etc. Metoda este simplă, rapidă şi sensibilă.

La conferinţă au participat circa 400 de delegaţi, care au dezbătut mai ales probleme de metodică şi domeniile noi de utilizare a termografiei.

Şedinţa plenară s-a deschis cu referatul lui L. G. Berg asupra utilizării termografiei complexe pentru înregistrarea şi interpretarea transformărilor de fază. G. O. Piloien a propus o metodă de calcul, care permite studierea cîmpului de temperatură al probei în procesul reacţiei şi construcţia teoretică a curbei de analiză termică diferenţială (ATD).

L. G. Berg, E. E. Sidorova ş. a. au propus o nouă metodă de calcul al constantelor echilibrului chimic, activităţii substanţelor, căldurilor de vaporizare etc. cu ajutorul datelor termografice.

Un deosebit interes a prezentat comunicarea lui G. G. Ţurinov asupra construcţiei unui nou tip de pirometru foto-înregistrator — registratorul termografic de joasă frecvenţă NTR-62.

A. V. Slîkov a prezentat un referat general asupra stadiului actual al termogravimetriei în Uniunea Sovietică şi în alte ţări.

E. E. Sidorova, M. S. Jagfarov şi Iu. P. Barski au prezentat noi instalaţii de măsurare a principalelor caracteristici termofizice a diferitelor substanţe. Interesant a fost referatul lui L. Erdey (R. P. Ungară) privind termografierea sincronizată cu înregistrarea pierderii în greutate.

În afara şedinţelor plenare, lucrările s-au desfăşurat în cinci secţii de specialitate: secţia săruri, secţia compuşi organici, secţia silicaţi, secţia minerale şi secţia metale.

În cadrul secţiei săruri s-au prezentat comunicări asupra termografiei soluţiilor solide de oxalaţi metalici, a transformărilor de fază a cristalohidraţilor salini, a aplicării ATD la studiul proceselor complexe de formare a fosfaţilor condensaţi în stare solidă.

În cadrul secţiei compuşi organici s-au examinat probleme legate de utilizarea termografiei în studiul sintezelor dien, al proceselor de îmbătrînire şi stabilizare a polimerilor, al pirolizei lemnului.

În secţia silicaţi s-au discutat aplicaţiile termografiei în analiza teoretică a proceselor din tehnologia silicaţilor şi în evaluarea proprietăţilor fizico-chimice ale catalizatorilor de cracare.

Şedinţele secţiei minerale au fost consacrate studierii rocilor şi mineralelor de marnă şi cretă.

În secţia metale s-au prezentat referate asupra aplicării termografiei în studiul semiconductoarelor şi a diferitelor sisteme de compuşi metalici.

În rezoluţia adoptată s-a recomandat crearea unui centru ştiinţific de termografie pe lîngă Institutul de chimie al Universităţii din Kazan, care să coordoneze pregătirea cadrelor de specialitate, redactarea tratatelor şi atlaselor termografice şi metodologia termografiei complexe.

A V-a Conferinţă unională de chimie coloidală

În vara anului 1962 a avut loc la Odessa cea de-a V-a Conferinţă unională de chimie coloidală, la care au participat peste 1 000 de specialişti şi s-au prezentat 240 de referate. Acad. P. A. Rehbinder a prezentat o amplă comunicare, oglindind principalele direcţii ale chimiei coloidale moderne (studiul sistemelor liofile, formate în mod spontan şi termodinamic stabile; elaborarea metodelor de stabilizare a sistemelor liofobe cu ajutorul barierei structural-mecanice; mecanica fizico-chimică care studiază căile de dirijare a rezistenţei corpurilor solide şi a structurilor formate în sistemele disperse).

Referatele lui A. I. Iurjenko, A. V. Lebedev, F. M. Aleksandrova, R. M. Panici ş. a. au fost consacrate problemei sistemelor disperse în polimeri (polimerizarea în emulsie, solubilizarea, stabilizarea emulsiei şi latexurilor). Rezultate interesante au fost redate de P. I. Zubov în comunicarea asupra globulizării macromoleculelor în soluţiile de polimeri.

A. B. Taubman, B. A. Dogadkin, B. Ia. Iampolski ş. a. au expus rezultatele cercetărilor lor în problema agenţilor de umplutură. Foarte detaliat s-au tratat în cadrul conferinţei problemele de adsorbţie, care prezintă o deosebită importanţă pentru tehnica obţinerii de noi adsorbanţi, ca şi pentru teoria adsorbţiei în genere. I. E. Neimark, K. D. Scerbakova şi A. A. Isprikian au arătat că modificarea chimică şi geometrică a suprafeţelor diferiţilor adsorbanţi — silicagel, negru de fum etc. — duce la ameliorarea proprietăţilor lor de adsorbţie.

M. M. Dubinin a arătat că zeoliţii naturali şi sintetici prezintă un deosebit interes sub aspectul dezvoltării şi fundamentării experimentale a teoriei adsorbţiei fizice pe adsorbanţi poroşi. În referatele prezentate, E. G. Jukovskaia, O. M. Djighit şi G. V. Titişvili au examinat metodele de determinare a suprafeţei specifice a adsorbanţilor, latura energetică a procesului de adsorbţie şi sinteza unor noi tipuri de adsorbanţi.

S-au expus o serie de lucrări valoroase privind studiul fenomenelor superficiale în sistemele disperse (B. V. Deriaghin, S. P. Bakanov) cu referire specială la aerosoli.

Mărci de fabrică şi de comerţ romîneşti înregistrate internaţional la Geneva

Valabile fiecare în majoritatea ţărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA « FIOLA », cu emblemă, înregistrată internaţional sub nr. **245851**.
Titular: **fabrica de medicamente „FIOLA", Bucureşti.**

Mărfurile protejate: medicamente folosite pentru uzul uman şi veterinar, sub formă de fiole.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 4696/1961.

MARCA « GALENICA », cu emblemă, înregistrată internaţional sub nr. **246689**.
Titular: **GALENICA, fabrică de medicamente, Bucureşti.**

Mărfurile protejate: medicamente constînd din: siropuri, soluţii pentru uz intern şi extern, tincturi, extracte, biostimulatori apicoli, produse pentru uzul veterinar.

MARCA « FULGA », înregistrată internaţional sub nr. **232780**.
Titular: **Uzina de detergenţi, Ploieşti.**

fulga

Mărfurile protejate: detergenţi, polietilenă, solvenţi organici, acizi naftenici, precum şi orice fel de produse chimice.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 144/1960.

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete şi invenţii pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerţ a R.P.R.

Documentare

Anorganică

Obţinerea şi proprietăţile compuşilor refractari de uraniu

Compuşii refractari de uraniu folosiţi în industria nucleară trebuie să îndeplinească două condiţii: să aibă o secţiune de captare a neutronilor cît mai redusă şi să nu aibă faze metastabile la încălzire. Aceste condiţii sînt îndeplinite de monocarbura, monosulfura, monoazotura şi monofosfura de uraniu.

Monosulfura de uraniu, US, se obţine prin reacţia pulberii de uraniu cu o cantitate stoechiometrică de hidrogen sulfurat, la temperatura de 550°C. Se formează întîi un amestec din α-uraniu şi US_2, care se transformă apoi, la 1 800°C, în monosulfură cu un conţinut de 99,8% US. Aceasta poate fi uşor presată în forme şi sinterizată în vid sau într-o atmosferă de argon, la temperaturi de 1 800—2 100°C. În mod similar s-a obţinut şi monosulfură de toriu. Ambele sînt conducătoare de electricitate, avînd rezistenţa specifică de 112—359 $\mu\Omega$.cm pentru US şi de 16—18 $\mu\Omega$.cm pentru ThS. Ele pot fi încălzite fără descompunere într-o atmosferă de hidrogen şi sînt compatibile cu oţel inoxidabil, vanadiu sau niobiu. Nu sînt atacate de apa fierbinte.

04—1—024

Reacţia hidrazinei cu oxizii de fier

Hidrazina se întrebuinţează în mod curent la îndepărtarea oxigenului din apele de alimentare a cazanelor cu abur, pentru micşorarea coroziunii. Recent s-a observat, însă, că, în anumite condiţii, hidrazina poate acţiona ca un activator al coroziunii, prin transformarea ruginii în magnetită, de culoare neagră. Aceasta nu aderă la suprafaţa de oţel şi se desprinde sub formă de pulbere. Suprafeţele libere de fier s-au comportat anodic faţă de cele acoperite încă cu magnetită catodică şi au cauzat o coroziune rapidă. Fenomenele de coroziune au putut fi evitate prin mărirea conţinutului în hidrazină al apei de alimentare şi prin mărirea *p*H-ului de la 7,0 la 8,2.

04—1—025

Obţinerea cesiului-137 din deşeurile nucleare

Soluţiile care conţin cesiu-137 trec printr-o coloană umplută cu fosfomolibdat de amoniu, care reţine cesiul şi zirconiul. Zirconiul se eluează cu o soluţie de acid fluorhidric şi acid sulfuric. Molibdatul rămas în coloană se dizolvă în alcalii, se încălzeşte pentru eliminarea amoniacului şi se acidulează cu acid oxalic, la $pH = 5{,}5$. Această soluţie trece peste o coloană umplută cu fosfat de zirconiu, care reţine cesiul. Cesiul se eluează apoi cu ajutorul acidului clorhidric 6*n*, sub formă de clorură de cesiu-137.

Cesiul-137 are o perioadă de înjumătăţire de $\sim$ 30 ani şi se întrebuinţează în industrie ca sursă de radiaţii γ.

04—1—026

Proprietăţile fizice ale borurilor de siliciu policristaline

Tetraborura de siliciu, SiB_4, poate fi obţinută din elemente în prezenţa unui exces de siliciu la 1 330°C. La 1 630°C se formează hexaborura de siliciu, SiB_6. Din ambii compuşi se pot obţine prin presare la cald (1 350, respectiv 1 500°C) piese formate. Ambii compuşi sînt semiconductori, avînd o conductivitate specifică de 0,24 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, respectiv de 6,5 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, la temperatura camerei. Atît SiB_4 cît şi SiB_6 sînt foarte rezistente la oxidare pînă la 1 400, respectiv 1 550°C.

04—1—027

Compuşii aluminiului cu valenţe neobişnuite

Compuşii aluminiului cu valenţe neobişnuite au cîştigat o anumită importanţă în ultimii ani, deoarece aceştia se formează întotdeauna la reacţiile chimice ale aluminiului care au loc la temperaturi ridicate. Dintre aceşti compuşi au fost cercetaţi mai amănunţit subhalogenurile şi subcalcogenidele.

Subhalogenurile se obţin fie prin reacţia aluminiului metalic cu halogenura unui metal mai nobil, fie prin trecerea unei trihalogenuri de aluminiu gazos asupra aluminiului metalic încălzit, fie prin acţiunea halogenurilor asupra aluminiului metalic. Reacţia halogenurii cu aluminiul metalic are loc conform ecuaţiei:

$$2Al + AlX_3 \rightleftarrows 3AlX.$$

Cantitatea subhalogenurii în faza gazoasă creşte paralel cu creşterea temperaturii, însă la condensare are loc disproporţionarea subhalogenurii în halogenura normală şi în aluminiul metalic.

Subhalogenurile de aluminiu se întrebuinţează la obţinerea industrială a aluminiului foarte pur. Clorura şi bromura sînt cele mai adecvate, deoarece, la disproporţionarea subhalogenurilor, aluminiul metalic poate fi uşor separat de halogenură.

Subiodura de aluminiu, (AlJ)*n*, a fost obţinută în stare pură prin descărcări electrice într-o atmosferă de AlJ_3, în vid.

Prin încălzirea fluorurii de aluminiu cu aluminiu metalic la peste 750°C, în vid înaintat, se obţine subfluorură de aluminiu, AlF, sub formă de sublimat alb.

Subcianura de aluminiu a fost preparată prin încălzirea în vid, la peste 2 000°C, a carburii de aluminiu cu azotura de aluminiu: $3AlN + Al_4C_3 \rightleftarrows 3AlCN + 4Al$.

Suboxidul de aluminiu poate fi obţinut prin încălzirea oxidului de aluminiu cu aluminiu, în vid, la 1 450°C:

$$Al + Al_2O_3 \rightleftarrows 3AlO.$$

Oxidul aluminiului monovalent, Al_2O, se formează la încălzirea unui amestec format din siliciu şi Al_2O_3 în vid, la 1 800°C. S-au preparat de asemenea oxizii Al_8O_9 şi Al_3O_4.

De asemenea, au fost obţinute subsulfurile de aluminiu Al_2S, AlS, precum şi subseleniura de aluminiu Al_2Se.

Aluminiul pur poate fi obţinut direct din minereuri de aluminiu pe cale termică, de exemplu prin încălzirea bauxitei cu clorură sau fluorură de aluminiu, în prezenţa substanţelor reducătoare cu un conţinut de carbon, la 1 300°C, la un vid de 30 torr. Subhalogenura care se formează se disproporţionează la răcire, şi trihalogenura obţinută se recirculă.

Prin acţiunea vaporilor de AlF asupra oţelului se formează o peliculă densă, dură şi aderentă pe suprafaţa acestuia, care are proprietăţi anticorosive.

04—1—028

Organică

Sinteza difenil-*p*-fenilendiaminei

Difenil-*p*-fenilendiamina, care este un stabilizator important pentru polietilenă şi cauciuc, a fost obţinută după o metodă nouă, lucrînd fără presiune. Drept materii prime se întrebuinţează anilină şi hidrochinonă:

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_4-NH-C_6H_5 + 2H_2O,$$

iar drept catalizator, clorură de zinc anhidră. Apa de reacţie se elimină din sistem prin distilare azeotropă în funcţionare continuă. Reacţia are loc într-un vas de oţel la 185—250°C, cu un randament de circa 56%. Durata reacţiei este de 30 de ore.

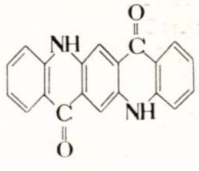
În condiţii similare se poate obţine difenil-*p*-fenilendiamina din anilină şi *p*-aminofenol.

04—2—021

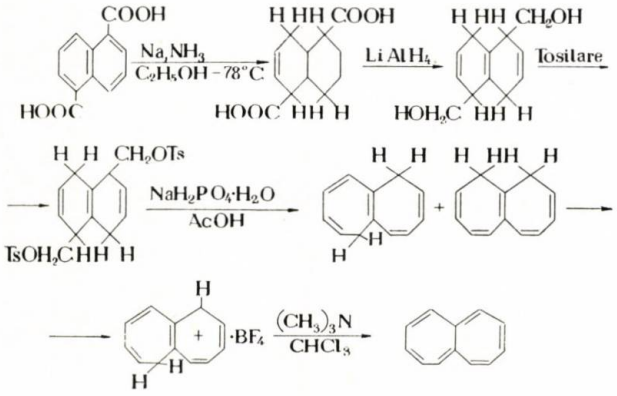
Sinteza unor noi hidrocarburi biciclice

Recent au fost sintetizate heptalena şi pentalena (sub formă de dianion). Ambele substanţe au o importanţă teoretică deosebită, fiind hidrocarburi biciclice cu un număr de $4n$ electroni π.

Heptalena a fost sintetizată din acid naftalin-1,5-dicarboxilic, prin mai multe faze intermediare:



Pentalena a fost obținută din izodiciclopentadienă, sub formă de pentalenidă de dilitiu:

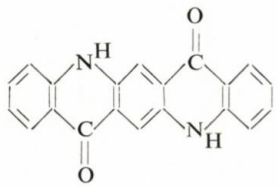


Pînă în prezent nu s-a obținut pentalena ca atare.

04—2—022

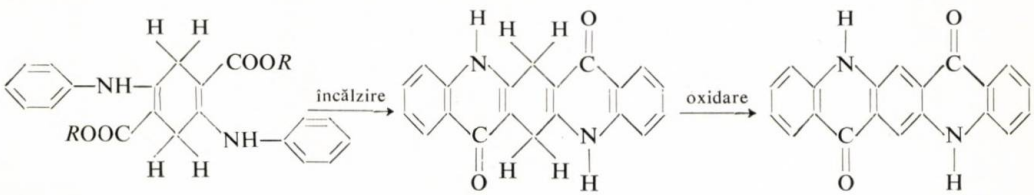
Pigmenți chinacridonici

Chinacridonii liniari de tipul:



pot exista în trei diferite structuri cristaline, fiind folosiți ca pigmenți. Structura α este un pigment roșu-albăstrui, avînd o putere de colorare și o intensitate foarte bune. Structura β este un pigment violet, cu aceleași proprietăți ca structura α. El se întrebuințează fie ca atare, fie la nuanțarea pigmenților albaștri. Structura γ este un pigment roșu-albastru, cu o putere tinctorială și o intensitate deosebite, avînd rezistențe foarte bune la intemperii, față de dizolvanți, agenți chimici și la temperaturi pînă la 400°C.

Pigmenții menționați se obțin prin încălzirea dialchil-2,5-diarilamino-3,6-dihidro-tereftalaților într-un dizolvant inert, cu p.f. ridicat, și prin oxidarea produsului de reacție:



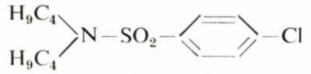
Pentru obținerea celor trei tipuri de pigmenți se schimbă proporția între apă, dizolvant, alcalii, cum și condițiile de oxidare.

04—2—023

Agrochimie

Un nou compus sinergetic pentru DDT

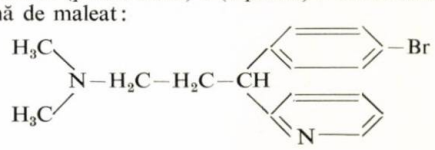
Insectele rezistente la DDT pot fi combătute cu succes cu un preparat care conține 50% DDT și 10% din noul compus sinergetic, *N,N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzen-sulfonamid:



04—7—013

Un nou compus antihistaminic

Compusul 1-(*p*-bromfenil)-1-(2-piridil)-3-dimetilaminopropan sub formă de maleat:

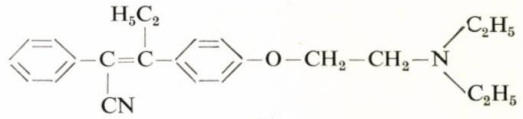


denumit Dimotane, este un puternic antagonist al histaminei. Se administrează în diverse stări alergice, de exemplu, la astmă bronșială, urticarie, eczeme, rinită etc.

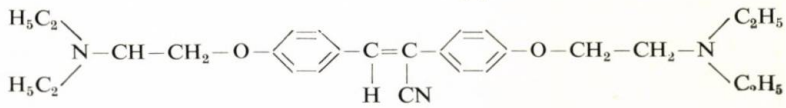
04—5—015

Noi compuși hipocolesterenici

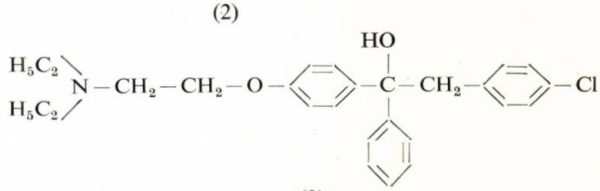
Eterii dialchilaminoalchilici ai unor compuși estrogeni blochează biosinteza colesterinei din ficat. Dintre compușii încercați, cei mai eficienți sînt doi compuși cianostilbenici, și anume eterul dietilaminoetilic al etil-cianostilbenului (1) și eterul bis-dietilaminoetilic al cianostilbenului (2). Cel din urmă este ceva mai eficient decît produsul cunoscut, Triparanol (3):



(1)



(2)



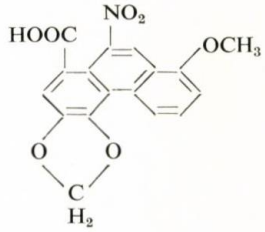
(3)

04—5—016

Noi compuși anticanceroși

Au fost izolați din planta *Aristolochia indica* cinci compuși chimici, care au un efect anticanceros foarte pronunțat la animale și în culturile canceroase umane.

Unul dintre acești compuși, compusul *A*, a fost identificat ca acidul aristolochic, cunoscut și anterior. Acesta este un derivat al fenantrenului, acidul 1-metoxi-5,6-metilendioxi-9-nitro-8-fenantrencarboxilic:



Compușii *B*, *C* și *E* sînt similari acidului aristolochic și se prezintă sub formă de substanțe cristaline portocalii sau galbene. Compusul *B* este probabil o lactamă, avînd formula brută $C_{17}H_{13}NO_4$. Compușii *C* și *E* au formulele brute probabile $C_{19}H_{15}NO_4$, respectiv $C_{22}H_{22}NO_9$.

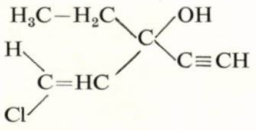
Compusul *D* este o substanţă incoloră, avînd o greutate moleculară de aproximativ 3 500. Dintre cei cinci compuşi, compusul *B* este cel mai eficient contra neoplasmelor experimentale şi naturale.

Compuşii din grupa acidului aristolochic se administrează intramuscular în cazul tumorilor maligne, însă există şi posibilitatea administrării orale la om. Se recomandă o doză zilnică de 1—20 mg/kg greutate corporală.

04—5—017

Un nou somnifer

Etil-β-clorvinil-carbinolul, un alcool terţiar, denumit Arvinol:



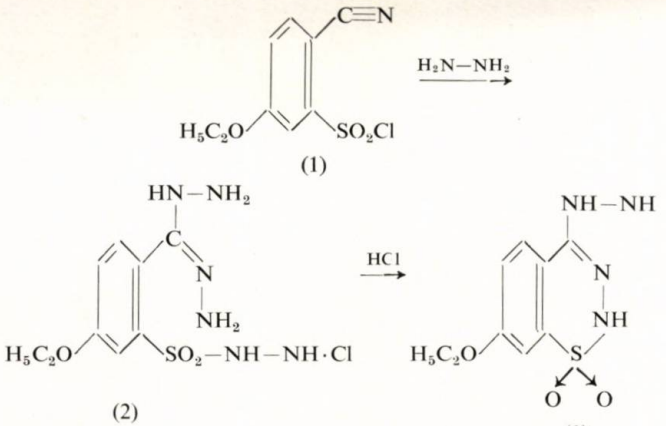
este un somnifer care nu aparţine compuşilor barbiturici. Are o acţiune hipnotică blîndă şi anticonvulsivă şi se resoarbe repede prin traiectul gastrointestinal.

Se prezintă sub forma unui lichid incolor sau gălbui, insolubil în apă şi solubil în dizolvanţi organici, avînd un miros înţepător. Produsul se administrează sub formă de capsule, conţinînd 250 mg somnifer.

04—5—018

Un nou compus hipotensiv şi diuretic

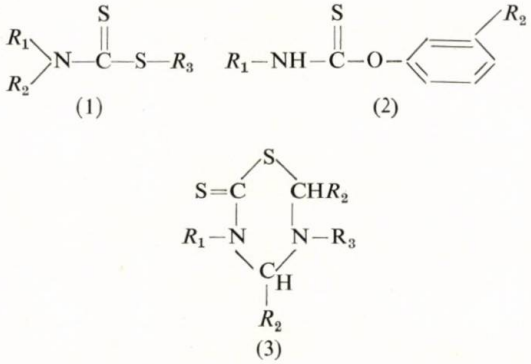
Compusul 4-hidrazino-7-etoxi-benzo-1,2,3-tiodiazin-1,1-dioxid (3) are, pe lîngă un efect hipotensiv foarte pronunţat, şi o activitate diuretică. El se obţine din clorura acidului 5-etoxi-*o*-ciano-benzensulfonic (1), care dă cu hidrazină în exces compusul (2), iar acesta din urmă se transformă prin ciclizare cu acid clorhidric în compusul (3):



04—5—019

Senevoli sintetici antibiotici

Au fost sintetizaţi senevoli cu efecte similare cu cele ale glucozidelor naturale din plante, care scindează tiocianaţi. Ei fac parte din trei clase de substanţe, şi anume: esterilor acizilor ditiocarbamidici (1), *O*-esterilor acizilor tiocarbamidici (2) şi 2-tion-tetrahidro-1,3,5-tiodiazinelor (3):



Esterii alchilici ai acizilor ditiocarbamidici se obţin prin alchilarea sărurilor acestor acizi cu halogenuri de alchil sau cu olefine; esterii arilici se obţin prin reacţia alchil-ditiocarbamaţilor cu săruri de diazoniu. Aceştia sînt eficienţi contra microorganismelor, în special în cazul cînd R_2 = H.

O-esterii acizilor tiocarbamidici au fost sintetizaţi prin acilarea aminelor cu clorurile *O*-aril-esterilor acidului tiocarbonic (obţinuţi din tiofosgen şi fenoli). Eficacitatea bactericidă şi fungicidă a acestor compuşi depinde de natura radicalului R_1. Astfel, compusul cu $R_1 = C_6H_5$ împiedică creşterea drojdiilor şi a ciupercilor în concentraţie de 1 : 5 000, iar compusul cu $R_1 = C_6H_5 - CH_2 - CH_2$ are acelaşi efect la o concentraţie de 1 : 1 000 000. Compuşii *N*-β-feniletilici împiedică creşterea virusului gripei, fără nici un efect vătămător asupra organismului.

Compuşii 2-tion-tetrahidro-1,3,5-tiadiazinei au fost obţinuţi prin ciclizarea unei molecule de alchil-ditiocarbamat cu două molecule de aldehidă şi o moleculă de clorhidrat de amoniu. Radicalul R_1 determină eficienţa chimico-terapeutică, iar de grupele R_2 şi R_3 depind caracteristicile fizice. O activitate bactericidă şi fungicidă foarte bună au compuşii la care R_1 este un radical alilic, benzilic sau β-feniletilic şi R_3 este un radical hidrofil.

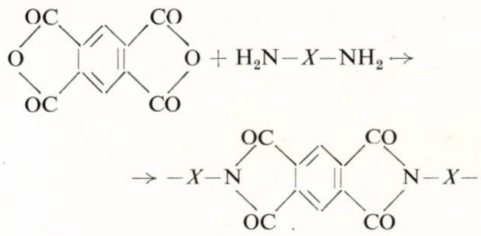
Anumiţi compuşi de acest tip sînt foarte adecvaţi ca adaosuri la hrana păsărilor, pentru îmbunătăţirea creşterii.

04—5—020

Macromolecule

O nouă clasă de polimeri termostabili

Polipiromelitimidele reprezintă o nouă clasă de compuşi macromoleculari termostabili, care se obţin din anhidrida piromelitică (1) prin policondensare cu diamide α, ω-alifatice, sau cu diamine aromatice:

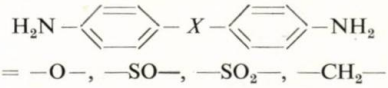


(1)

Polimerii obţinuţi sînt liniari, avînd o stabilitate termică foarte bună.

În loc de anhidrida piromelitică se pot folosi, de asemenea, acidul piromelitic, di- sau tetraesterii, diamidele sau diimidele acestui acid.

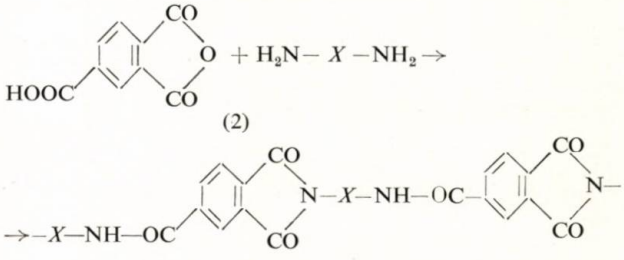
Drept componente aminice aromatice au fost încercate meta- şi *p*-fenilendiamina, 1,5-, 1,8- şi 1,7-diaminonaftaline, 2,6-diaminopiridine, benzine şi diaminele de tipul:



la care X = —O—, —SO—, —SO_2—, —CH_2— şi —CO—

Peliculele obţinute din polipiromelitimidă au proprietăţi fizice, electrice şi termice excepţionale.

Anhidrida acidului 1,2,4-benzentricarboxilic şi anhidrida trimelitică (2) formează de asemenea compuşi macromoleculari cu diamine, rezultînd polimeri amidoiminici:

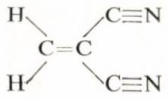


Se pare că aceşti compuşi macromoleculari sînt calitativ inferiori celor obţinuţi din anhidrida piromelitică, din cauza

prezenţei legăturilor aminice, care sînt mai sensibile la oxidare şi la temperaturi ridicate, decît cel iminice.

04—4—017

Obţinerea fibrelor sintetice prin copolimerizarea cianurii de viniliden

Cianura de viniliden:  are o tendinţă pronunţată de formare a copolimerilor 1 : 1 cu structura alternată. Cu toate că cianura de poliviniliden nu are structura cristalină, copolimerii alternaţi cu butadienă, izobutilenă, clorură de viniliden şi cu izopren sînt uşor cristalizabili. Copolimerii obţinuţi cu acetat de vinil şi cu clorură de vinil au proprietăţi elastice excelente atît în stare uscată cît şi în stare umedă. Fibra obţinută prin copolimerizarea cianurii de viniliden cu acetat de vinil este cunoscută sub numele de Darvan sau Nytril. Ea are un tuşeu moale şi este elastică.

04—4—018

Informaţii economice

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

Recent s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea butadienei, folosind drept catalizatori oxizi metalici ai elementelor grupei a IV-a şi a V-a, ca, de exemplu: vanadiu, molibden, tungsten şi crom.

★

Cercetătorii sovietici au constatat că prin variaţia ciclică a temperaturii de fritare între 78 şi 90% din punctul de topire a carburii de titan se realizează o densificare mai rapidă a acestui produs. Un alt procedeu de densificare cu rezultate analoge constă din încălzirea pulberilor pentru o foarte scurtă perioadă la temperatura maximă de fritare, după ce în prealabil au fost supuse unei decapări. Prin aceste metode se obţin produse de densitate similară celor obţinute prin comprimare la temperaturi înalte.

★

Sub numele de Ekra oamenii de ştiinţă sovietici au pus la punct un nou produs pe bază de caprolactamă, tiocianat de amoniu şi clorură de zinc care poate fi utilizat la fabricarea cauciucurilor pe bază de politiocianaţi şi epoxizi, a răşinilor şi a adezivilor, precum şi în industria de lacuri şi vopsele.

★

Pe malul Mării Barentz se preconizează construirea unei mari uzine pentru prelucrarea algelor marine. În această zonă pot fi colectate anual cîteva sute de mii de tone de alge, care pot avea diferite utilizări. Cercetătorii Institutului de biologie marină din Murmansk au stabilit un procedeu de uscare şi condiţionare a fucusului — alga cea mai răspîndită — pentru a fi utilizat ca hrană în sectorul zooveterinar. Oamenii de ştiinţă sovietici preconizează o utilizare largă a algelor în medicină. Ţesutul acestor plante conţine aproape tot atîta vitamină C ca şi lămîia.

★

În Kazahstanul de sud, în regiunea Djungarski-Alatau geologii sovietici au descoperit bogate zăcăminte de minereuri de aur şi de argint. Lucrările de prospecţiune sînt în curs.

★

La Leningrad s-a terminat de curînd confecţionarea ansamblului de utilaje pentru o instalaţie de lavsan. Această instalaţie, cu o capacitate de producţie zilnică de 10—12 t, va produce o fibră sintetică care înlocuieşte lîna şi mătasea naturală.

ŞTIRI DIN R. P. F. IUGOSLAVIA

Recent a fost pus la punct un nou procedeu pentru extracţia argintului din aliajele sale. Procedeul constă în precipitarea electrolitică a argintului din azotatul de argint, după dizolvarea aliajului în acid azotic. Argintul precipitat în stare fin divizată este apoi spălat cu apă şi încălzit într-o soluţie de acid clorhidric. Clorura de argint este filtrată şi spălată cu apă caldă. Sub această formă argintul poate servi la fabricarea azotatului de argint pur.

★

În cursul anului 1962 s-a construit la uzinele Lendava o instalaţie de metanol de sinteză. La Pancevo s-a terminat în cursul aceluiaşi an construirea unei importante fabrici de îngrăşăminte azotoase, a cărei capacitate de producţie anuală este de 400 000 t.

★

La Uzina de policlorură de vinil de la Split a fost mărită în anul 1962 capacitatea

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Un important progres a fost realizat la condiţionarea insecticidelor şi fungicidelor care se aplică prin pulverizare prin folosirea stearatului de amoniu.

Insecticidele insolubile în apă sînt dispersate într-o soluţie apoasă foarte diluată de stearat de amoniu, care, prin pulverizare, duce la formarea unor foarte mici picături ce se depun pe culturi. Pe suprafaţa acestora, substanţa activă rămîne protejată cu un film de acid stearic, rezultat din descompunerea stearatului de amoniu şi degajarea amoniacului. Prezenţa acestui film întîrzie evaporarea apei, înainte ca picăturile pulverizate să atingă suprafaţa culturilor, şi ajută la fixarea substanţei active pe suprafaţa unor plante greu înmuiabile. După depunerea şi fixarea granulelor pe suprafaţa culturilor, prezenţa filmului de acid stearic măreşte rezistenţa substanţelor active la acţiunea ploii şi permite, în numeroase cazuri, să se reducă concentraţia în substanţă activă, fără ca eficacitatea să fie diminuată.

Stearatul de amoniu sau alţi stearaţi ai unor amine inferioare permit distribuirea în bune condiţii a unui mare număr de produse antiparazitare, ca oxiclorura de cupru, carbamaţii etc.

Cele mai bune rezultate la folosirea unor asemenea agenţi au fost obţinute la aplicarea unor produse antiparazitare solide, care trebuiau dispersate în mici cantităţi de apă, în următoarele cazuri:

— în regiuni bogate în precipitaţii;

— pentru protecţii de lungă durată;

— în regiuni secetoase şi calde, în care evaporarea reduce eficacitatea substanţei active;

— în cazul culturilor de plante la care substanţele antiparazitare aderă greu.

★

Un nou tripolimer pe bază de diolefine ciclice, izopren şi izobutilenă prezintă o mare rezistenţă la ozon, iar după vulcanizare acest tripolimer s-a dovedit a fi un elastomer de valoare.

Noul produs a fost realizat în cadrul cercetărilor privind polimerizarea cationică la temperaturi joase a diolefinelor. Diolefinele ciclice, ca ciclopentadiena, ciclohexadiena şi fulvenele, prezentînd o rezistenţă mare la ozon, s-a încercat iniţial obţinerea unor polimeri ai acestora. Neobţinîndu-se produse cu proprietăţi acceptabile, s-a trecut la copolimerizarea diolefinelor cu anumite proporţii de butilene. În final, s-a realizat un copolimer ternar conţinînd şi izopren.

Tripolimerul obţinut în funcţie de proporţia de diolefine şi de greutatea moleculară are proprietăţi variabile care permit obţinerea unei game largi de produse, printre care şi anvelopele. Acest tripolimer se prelucrează ca şi butilcauciucul obişnuit, avînd în plus faţă de acesta rezistenţă la ozon. Astfel prin introducerea de 1% ciclopentadienă şi de 2% izopren în izobutilenă se obţine un tripolimer cu proprietăţi fizice, practic identice cu cele ale butilcauciucului, dar a cărui rezistenţă la ozon este de 80 de ori mai mare. S-a constatat că rezistenţa la ozon a acestui elastomer este determinată de cantitatea de ciclopentadienă introdusă şi de proporţia de ciclopentadienă, în raport cu izoprenul. În legătură cu acţiunea protectoare pe care o deţine ciclopentadiena în acest tripolimer s-au emis diferite ipoteze dintre care este de reţinut aceea că ruperea dublei legături a ciclopentadienei, sub acţiunea ozonului, nu duce la ruperea lanţului, aşa cum se petrece în cazul izoprenului.

★

O lipoproteină pentru alimentaţia umană a început să fie fabricată industrial într-o instalaţie nouă cu o capacitate de producţie anuală pentru început de 750 t. Este vorba de o valorificare a turtelor de oleaginoase rămase după extracţia uleiurilor care sînt bogate în proteine, în hidraţi de carbon şi conţin şi grăsimi.

Procedeul de extracţie a proteinelor din aceste subproduse ale industriei uleiului, recent pus la punct, denumit procedeu prin impulsie, permite realizarea unei ruperi a membranelor celulare fără distrugerea conţinutului acestora.

Proteinele extrase împreună cu lipidele se livrează sub forma unor pulberi care pot servi în alimentaţia umană. Prin procedeul elaborat s-a apreciat că la o instalaţie de 2 000 t/an lipoproteine sînt necesari în total 30 de salariaţi, dintre care jumătate cu pregătire superioară.

★

Un nou compus vinilic cu proprietăţi remarcabile de conductivitate electrică a fost realizat pe scară industrială în cursul anului 1962.

Acest produs se prelucrează uşor prin presare, calandrare sau laminare şi are o rezistivitate controlabilă, care permite o largă utilizare.

Caracteristicile electrice fiind uniform repartizate în masă, ele se menţin constante de la o şarjă la alta. Caracteristicile principale ale acestui material sînt următoarele:

densitate, 1,39;

rezistenţă la rece pe mandrin (placă de 13/10 mm, curburi la 180° pe mandrin de 12,5 mm), — 40°C;

alungire, %, 125;

modul de alungire 100%, kg/cm², 102;

rezistenţă la tracţiune, kg/cm², 105;

rezistivitate, ohm/cm, 8.

Dintre utilizările mai importante ale acestui material sînt de semnalat următoarele:

— înlocuirea circuitelor de cupru în cordoanele aparatelor telefonice fără să se semnaleze vreo diferenţă în randament sau în captarea paraziţilor, obţinîndu-se conductoare flexibile mai ieftine, mai uşor de uzinat şi cu economie de cupru;

— înlocuirea circuitelor din microfoane;

— folosirea acestui material ca fir blindat în cablurile coaxiale.

★

Recent a fost construit un cuptor de carbid de 40 000 kVA cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, cea mai mare parte din producţie fiind destinată fabricaţiei de acetilenă pentru policlorură de vinil.

Cromitul de cupru s-a dovedit a fi un bun catalizator pentru prepararea aminelor secundare alchilarilice prin alchilarea reductivă a aminelor primare aromatice cu cetone alifatice în prezenţa hidrogenului.

★

Recent a fost construită o instalaţie pentru fabricarea tetraclorurii de carbon, folosind ca materie primă propanul. Prin clorurarea acestuia rezultă în cantităţi egale, în procedeul folosit, percloretilenă şi tetraclorură de carbon.

★

Halogenarea benzenului în fază de vapori cu ajutorul trifluorurii de clor duce la formarea de clorbenzen şi clorfluorbenzen. Ca moderator în această reacţie este folosit azotul.

★

Pentru obţinerea mercaptanilor alifatici din alcooli şi hidrogen sulfurat s-au studiat numeroşi catalizatori dintre oxizii metalelor alcaline, carbonaţii alcalini, precum şi sărurile alcaline ale acizilor elementelor aparţinînd grupei a VI-a, pe suport de alumină. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind drept catalizator tungstatul de potasiu 10% pe suport de alumină activată.

La temperatura de 400°C şi la presiunea atmosferică randamentul de conversie al metanolului în metilmercaptan a atins 91% cu o selectivitate de 98%. Ca supraproduse s-au obţinut mici cantităţi de dimetilsulfură şi dimetileter. În cazul alcoolilor superiori se obţin rezultate similare la temperaturi mai joase.

★

Extinderea utilizării izopentanului ca agent antidetonant în benzine a determinat construirea unor noi instalaţii pentru fabricarea acestuia.

Fracţiunile C_5 conţinînd pentan, eliminate prin coloane de depentanizare din rafinării, sînt tratate în prealabil pentru eliminarea compuşilor sulfuraţi şi apoi trecute în instalaţii de izomerizare. Noile instalaţii pentru izomerizarea pentanului lucrează în fază lichidă, asigurînd astfel un grad de conversie de 75% la o trecere, în loc de 55% cît permiteau procedeele folosite pînă în prezent.

★

Automatizarea totală a instalaţiilor cîştigă din ce în ce mai mult teren în industria petrochimică. Astfel, o instalaţie de cracare catalitică recent automatizată este dotată cu dispozitive electronice care asigură o comandă continuă a instalaţiilor. Prin reţeaua de automatizare a acestei instalaţii se transmit pe minut 40 de informaţii din diferitele puncte ale instalaţiei, care sînt prelucrate automat prin maşini electronice de calcul ce pot comanda pînă la 20 de măsuri pe secundă pentru reglarea funcţionării instalaţiei.

★

Pentru extracţia magneziului din dolomită a fost pus recent la punct un nou procedeu care constă din tratarea minereurilor măcinate cu bioxid de carbon şi bioxid de sulf. Prin acest procedeu se pot obţine bisulfit de magneziu, sulfit de magneziu hexahidrat sau oxid de magneziu. Bisulfitul de magneziu obţinut poate fi utilizat direct în industria hîrtiei şi celulozei.

★

Oxidul de stiren folosit ca intermediar în fabricarea acetaldehidei, precum şi ca monomer a început să fie fabricat industrial cu ajutorul acidului peracetic, procedeu ce permite obţinerea unui produs cu o puritate de minimum 97%, superioară celei obţinute prin vechile procedee. Industrializarea acestui procedeu a fost posibilă numai datorită fabricării curente a acidului peracetic pe scară industrială, cu toate pericolele de explozie pe care acest produs le prezintă.

Pentru prepararea catalizatorilor de hidrogenare a fost elaborat un procedeu nou care constă din reacţia dintre un compus metalic cu o borhidrură, cu degajare de hidrogen. Astfel, în cazul obţinerii unui catalizator pe bază de platină se tratează acidul cloroplatinic în suspensie în apă cu cărbune decolorant şi borhidrură de sodiu. Prezenţa cărbunelui duce la o mărire a activităţii catalizatorului. Pentru utilizări de laborator s-au preparat granule care conţin amestecul celor trei componente, care, prin dizolvare în apă, duc la formarea unui catalizator foarte activ. Asemenea amestecuri au început să fie folosite şi pe scară industrială la reducerea nitroderivaţilor aromatici şi în special la fabricarea anilinei din nitrobenzen.

★

Prin nitrozarea fotochimică a ciclohexanului cu clorură de nitrosil, în prezenţa luminii furnizate de lămpi cu vapori de mercur de 10 kW, se realizează un nou procedeu de fabricare a caprolactamei în care ciclohexanonoxima rezultată este apoi izomerizată cu ajutorul acidului sulfuric. Acest procedeu, în care consumul de energie pentru sinteza fotochimică a ciclohexanonoximei este de ordinul a 6 kWh/kg, prezintă avantajul reducerii consumului de amoniac, precum şi a sulfatului de amoniu rezultat ca subprodus.

★

O instalaţie industrială recent construită pentru fabricarea acidului acrilic şi a acrilaţilor produce acidul acrilic din acetilenă, pe care o dizolvă în tetrahidrofuran şi care se combină cu oxid de carbon şi apă, lucrînd la 80 at şi 190°C în prezenţa unei sări de nichel drept catalizator. Pentru fabricarea acrilaţilor de metil şi de etil acidul acrilic se amestecă cu un exces de alcool metilic sau etilic; amestecul este trecut printr-o coloană schimbătoare de ioni. Pentru prepararea acrilatului de butil sau de 2-etilhexil, esterificarea acidului acrilic cu alcool corespunzător se realizează în prezenţa unui catalizator acid.

★

Un nou tip de cauciuc sintetic cu un conţinut ridicat de nitril acrilic a fost recent realizat. Acest cauciuc se caracterizează printr-o bună rezistenţă la uleiuri, la combustibili lichizi, la grăsimi şi la apă, precum şi printr-o bună rezistenţă la deformare sub compresiune.

Printre aplicaţiile largi ale acestui nou cauciuc se enumeră racorduri flexibile, conducte, produse pentru imprimerie etc. Conţinutul în nitril acrilic al acestui cauciuc este de 43%. Noul cauciuc este solubil 98% în metiletilcetonă şi se prezintă sub forma unui produs de culoare deschisă, care îşi păstrează proprietăţile în timpul depozitării.

★

În vederea obţinerii unor răşini cît mai ieftine care să le înlocuiască pe cele fenolformaldehidice s-au efectuat numeroase cercetări care au avut ca scop înlocuirea fenolului cu toluenul. Realizîndu-se condensarea toluenului cu formaldehida, în cursul anului 1962, s-a pus în funcţiune o instalaţie semiindustrială care a început să producă 10 t/lună din asemenea răşini. Răşinile toluenformaldehidice sînt mult mai ieftine decît cele fenolformaldehidice şi se prelucrează mai uşor, aşa încît aceste răşini prezintă largi perspective de industrializare.

★

În U.R.S.S. s-a pus la punct fabricarea unui nou tip de răşini rezistente la temperaturi pînă la 500°C. Aceste răşini dure, casante, de culoare galbenă, se obţin prin descompunerea triclorsilanilor de alchili hidrolizaţi şi a tetraclorurii de titan în soluţii alcaline, urmată de condensarea monomerului în tetramer. Răşinile astfel obţinute sînt solubile în apă, dar pierd parţial sau total solubilitatea lor dacă sînt supuse acţiunii temperaturilor ridicate.

de producţie şi au fost modernizate instalaţiile,introducîndu-se în fabricaţie noi sortimente care pînă acum se importau. Capacitatea de producţie de policlorură de vinil pulbere a crescut la 10 000 t/an, iar cea de granule la 4 000 t/an.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

În colaborare cu Institutul pentru tehnica sudurii din Halle (R. D. Germană), tehnicienii polonezi au pus la punct un procedeu de cauciucare a utilajelor cu ajutorul flăcării.

Pentru stabilirea principalilor factori care influenţează calitatea acoperirilor obţinute prin cauciucare cu ajutorul flăcării s-au efectuat numeroase experienţe, care au dus la concluzia că tioplastele cu formula Na_2Sx, în care x are valori cuprinse între 3,8 şi 4, dau cele mai bune rezultate din punctul de vedere al uniformităţii acoperirii şi al aderenţei pe suprafaţa oţelului. Tehnica de aplicare folosită este practic identică cu cea adoptată la aplicarea cu ajutorul flăcării a polietilenei şi a poliamidelor. Pentru aplicarea latexului s-a folosit un arzător, care a fost utilizat şi la aplicarea policlorurii de vinil, cu mici modificări, care au permis ca acţiunea flăcării să se exercite un timp suficient pentru ca să se realizeze o evaporare completă a apei din latex.

ŞTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Un grup de cercetători cehi au pus la punct un nou procedeu de fabricare a izoprenului în două trepte, în care se pleacă de la izobutilenă şi paraformaldehidă. Prin condensarea acestora se obţine dimetil-4,4′-dioxan, care este descompus în izopren în prezenţă de catalizatori. Izobutilena de 97% necesară acestei sinteze se obţine prin descompunerea alcoolului butilic terţiar în prezenţă de oxid de aluminiu. Condensarea izobutilenei cu paraformaldehidă are loc într-o autoclavă rotativă. Dintre diferiţii catalizatori încercaţi pentru descompunerea dimetildioxanului, acidul fosforic depus pe silicat de aluminiu a dat rezultatele cele mai bune. Randamentul de izopren prin acest procedeu este de 79%, produsul obţinut avînd o puritate de minimum 92%. Catalizatorul poate fi regenerat.

★

Institutul de chimie macromoleculară de la Praga a elaborat un nou procedeu de polimerizare alcalină a caprolactamei, care constă în folosirea unor catalizatori ce permit realizarea unei reacţii rapide la temperaturi sub 100°C. În acest procedeu masa de reacţie umple complet volumul reactorului, iar polimerul obţinut ia forma lui. Temperatura în interiorul reactorului este de 85—100°C, iar durata polimerizării în reactor este de 25 min. Spre deosebire de procedeele de polimerizare folosite pînă acum, care duceau la un produs pulverulent, dar necesitau atingerea unor temperaturi de pînă la 285°C, noul procedeu duce la un polimer cu calităţi mai omogene, din cauza nedegradării produsului sub acţiunea căldurii.

În cursul anului 1962 a început montarea, în cadrul unei rafinării existente, a unei instalaţii de separare a gazelor rezultate de la cracare, pentru a livra instalaţiilor de polimerizare monomerii necesari (etilenă şi propilenă).

★

La Prerov se construieşte o uzină modernă de acid sulfuric şi superfosfat, care va produce şi răşini sintetice. Pentru fabricarea acidului sulfuric, ca materie primă se va folosi sulful din zăcămintele descoperite în ultimii ani în R. P. Polonă. Întregul combinat, ale cărei secţii vor intra în funcţiune eşalonat, va fi terminat pînă în anul 1965.

ŞTIRI DIN R. P. BULGARIA

Planul de dezvoltare a industriei chimice bulgare prevede importante creşteri de producţie pînă în anul 1965. Astfel, producţia de acid sulfuric de la Combinatul de la Dimitrovgrad trebuie să crească cu 80 000 t/an, iar producţia de sodă calcinată de la uzina « Karl Marx » trebuie să crească cu 85 000 t/an. Combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Stara Zagora trebuie să atingă o producţie anuală de 50 000 t pînă în anul 1965. Producţia de răşini sintetice trebuie să atingă în anul 1965 77 000 t/an.

Paralel cu creşterea producţiei sortimentelor existente se dezvoltă noi ramuri ale industriei chimice, menite să acopere nevoile interne ale ţării, pentru a se renunţa la import. În acest sens, în anul 1962 a început construirea unei noi fabrici de coloranţi organici de sinteză, a cărei producţie va acoperi nevoile industriei textile şi de pielărie din R. P. Bulgaria.

★

În cursul anului 1962 a fost pusă în funcţiune la combinatul chimic « Karl Marx » prima instalaţie de electroliză a clorurii de sodiu din R. P. Bulgaria.

Prin punerea în funcţiune a acestei instalaţii, R. P. Bulgaria produce cantitatea de clor de care are nevoie pentru a nu mai recurge la import.

★

Pentru dezvoltarea industriei chimice organice de bază, în R. P. Bulgaria a început construirea unei instalaţii de formaldehidă cu o capacitate de producţie anuală de 17 000 t şi a unei instalaţii de metanol cu o capacitate de producţie anuală de 22 300 t, în cadrul Combinatului chimic de la Dimitrovgrad. În continuare se prevede construirea unei instalaţii de acid acetic şi a unei instalaţii de fenolacetonă prin procedeul cu hidroperoxid de cumen.

★

În cursul anului 1962, la combinatul chimic « Karl Marx » a fost construită şi pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea policlorurii de vinil. Ca materii prime se folosesc acetilena din carbid şi acidul clorhidric produs prin sinteză din clorul rezultat la instalaţia de electroliză, recent pusă în funcţiune în cadrul combinatului.

Recenzii

Moldovan I. şi Popovici N.: **Tehnologia îngrăşămintelor minerale**, vol. I. Bucureşti, Editura tehnică, 1962, 367 p.

Obţinerea îngrăşămintelor cu o valoare nutritivă mărită, la un preţ de cost redus, în instalaţii de mare productivitate a constituit un obiectiv permanent pentru cercetare şi proiectare, ceea ce a dus la apariţia unităţilor noi, moderne (şi recondiţionarea celor vechi, existente) în numeroase ţări. În afară de ţările socialiste, unde dezvoltarea dirijată a agriculturii socialiste s-a desfăşurat simultan cu dezvoltarea unei industrii moderne de îngrăşăminte, au apărut noi obiective industriale în această ramură nu numai în ţările dezvoltate, ci şi în ţările care abia şi-au dobîndit independenţa, considerate slab dezvoltate pînă acum. Volumul uriaş de publicaţii de specialitate este o dovadă în plus a efortului general depus pentru dezvoltarea în continuare a industriei de îngrăşăminte. În acest cadru, apariţia volumului I din « Tehnologia îngrăşămintelor minerale », care se ocupă de îngrăşăminte cu fosfor şi îngrăşăminte complexe cu mai multe elemente nutritive de bază, este foarte binevenită şi completează literatura noastră tehnică cu o lucrare foarte utilă. Dezvoltarea agriculturii socialiste pe baze ştiinţifice necesită, printre altele, şi o industrie de îngrăşăminte dezvoltată, ceea ce presupune instalaţii industriale moderne de mare productivitate şi cadre specializate bine pregătite.

Contribuţia importantă a cărţii de faţă constă nu în faptul că prezintă tehnologiile îngrăşămintelor minerale fosfatice, documentare ce poate fi făcută şi din alte lucrări de specialitate, ci în modul în care sînt prezentate problemele legate de aceste tehnologii. Parcurgînd cartea, se pot desprinde cîteva trăsături esenţiale, care fac ca această lucrare să fie valoroasă, şi anume:

— Sînt prezentate cele mai noi realizări în acest domeniu, atît în ceea ce priveşte fluxul tehnologic cît şi utilajele folosite. Datorită acestui fapt, materialul expus este foarte util pentru cercetătorii, proiectanţii şi inginerii care lucrează în unităţile industriale. Autorii insistă asupra căilor celor mai noi de obţinere a îngrăşămintelor cu conţinut ridicat de fosfor, arătînd

totodată şi tehnologiile folosite pînă acum. Trebuie subliniat că industria noastră de îngrăşăminte cu fosfor este recent creată şi, ca atare, este prevăzută cu utilaje moderne; din acest motiv prezintă interes numai cele mai noi realizări în vederea obţinerii unor îngrăşăminte cu calităţi superioare, la un preţ de cost scăzut.

— Faptul că în carte sînt prezentate pentru prima dată în literatură date industriale referitoare la obţinerea avantajoasă a unor îngrăşăminte valoroase din zăcăminte a căror exploatare abia a început prezintă un interes deosebit. Sînt arătate rezultatele utilizării fosforitelor din R.D. Vietnam, care pînă recent nici nu erau cunoscute. Autorii prezintă rezultatele fabricării superfosfatului din aceste fosforite, precum şi a acidului fosforic şi chiar superfosforic. Alături de aceasta sînt prezentate şi noi realizări ale proiectanţilor noştri, care au adoptat soluţii eficiente la proiectarea obiectivelor industriale nou construite.

— Modul de prezentare a diverselor tehnologii şi procedee este foarte bine ales: după expunerea clară şi completă a părţii teoretice — a bazelor fizico-chimice —, se descriu procesul tehnologic şi apoi influenţa diferiţilor factori asupra conducerii procesului. Utilajele specifice acestei industrii sînt bine expuse, arătîndu-se modul lor de funcţionare, fără descrieri sau detalii inutile şi obositoare, insistîndu-se asupra esenţialului — desfăşurarea fazelor tehnologice. Cele aproape 200 de scheme şi diagrame înlesnesc mult înţelegerea mersului operaţiilor şi modul de funcţionare.

— Analizarea indicilor tehnico-economici pentru fiecare tehnologie sau procedeu important reprezintă o însemnată contribuţie a autorilor. Expunerea comparativă a acestor indici, care sînt hotărîtori în alegerea unei soluţii pentru proiectarea noilor unităţi industriale, este de importanţă deosebită pentru proiectanţi sau cadrele de conducere din sector.

Acest mod de prezentare a problemelor legate de industrie ar fi nimerit să fie adoptat şi de alţi autori ai unor lucrări de tehnologii chimice.

— Orientarea autorilor de a insista asupra îngrăşămintelor fabricate în prezent la noi în ţară şi asupra celor ce se vor fabrica în viitorul apropiat este foarte justă; de asemenea şi dezvoltarea unor capitole care interesează în primul rînd pe cei ce lucrează în acest domeniu, şi anume: granularea şi amonizarea superfosfatului, îngrăşămintele complexe etc. Îngrăşămintelor termofosfatice era normal să li se acorde un spaţiu mai restrîns, deoarece în condiţiile ţării noastre aceste îngrăşăminte noi şi de importanţă pe plan mondial nu prezintă interes imediat.

Problemele legate de materia primă fosfatică sînt dezbătute pe larg, deoarece în condiţiile industriei noastre de îngrăşăminte fosfatice acestea au o importanţă primordială. În partea introductivă a cărţii ar fi trebuit însă expuse şi date referitoare la volumul producţiei îngrăşămintelor de fosfor pe plan mondial, evoluţia acestei industrii în ultimii ani etc. pentru ca cititorul să-şi formeze o privire de ansamblu.

Pe scurt, despre această carte se poate spune că este o valoroasă lucrare inginerească pentru toţi cei interesaţi în domeniul îngrăşămintelor minerale, ceea ce justifică interesul cu care este aşteptată apariţia volumului II.

O. B. LITVIN:

Bazele tehnologiei sintezei cauciucului, tradin limba rusă, Bucureşti, Editura tehnică, 1962, 447 p.

Lucrarea « Bazele tehnologiei sintezei cauciucului » conţine descrierea celor mai importante procedee tehnologice moderne de fabricare a cauciucurilor sintetice pe baza experienţei industriale acumulate în acest domeniu. Dată fiind importanţa crescîndă a cauciucului în economia naţională a oricărei ţări, datorită utilizării lui în cele mai diferite domenii industriale, în transporturi, în agricultură şi în gospodărie (peste 36 000 de sortimente), apariţia cărţii stîrneşte un interes deosebit.

Prima parte a lucrării se ocupă de materiile prime de bază utilizate la obţinerea monomerilor din industria modernă a cauciucurilor sintetice. În capitolul I se descrie pe scurt obţinerea principalelor tipuri de gaze petroliere utilizate ca materie primă (gaze de cracare termică şi catalitică, gaze de piroliză, gaze rezultate la prelucrarea termică specială a produselor petroliere lichide, gaze de sondă, gaze rezultate la stabilizarea ţiţeiului şi gaze naturale), se dă compoziţia acestor gaze, se expun procedeele de separare a amestecurilor de hidrocarburi gazoase şi se indică posibilităţile de utilizare a hidrocarburilor din ţiţei pentru fabricarea cauciucului sintetic. În capitolul II este examinată obţinerea alcoolului etilic ca materie primă pentru sinteza cauciucurilor. Se descrie pe scurt fabricarea alcoolului etilic prin fermentarea produselor vegetale amidonoase, prin hidroliza polizaharidelor care intră în compoziţia celulozei plantelor şi prin prelucrarea leşiilor bisulfitice din industria celulozei şi a hîrtiei. O dezvoltare mai mare se acordă procedeului de fabricare a alcoolului etilic prin hidratarea etenei din gazele petroliere. Capitolul III se ocupă de obţinerea acetilenei ca materie primă în industria sintezei cauciucurilor. Se descrie fabricarea acetilenei din carbură de calciu şi prin cracarea electrică, termică şi termooxidativă a hidrocarburilor gazoase. De asemenea se prezintă schema diferitelor direcţii posibile de utilizare a acetilenei pentru obţinerea produselor intermediare folosite în sinteza cauciucului.

În partea a doua a lucrării sînt expuse procedeele de sinteză a monomerilor. Se acordă o atenţie deosebită problemelor legate de obţinerea 1,3-butadienei (cap. IV—VII), cel mai important monomer folosit în industria modernă a cauciucului sintetic. Se descriu fabricarea butadienei din alcool etilic după procedeele lui S. V. Lebedev şi Ostromîslenski, din butan şi butene, prin dehidrogenare catalitică şi separare în stare pură a butadienei prin distilare azeotropă, distilare extractivă şi chemosorbţie, precum şi metodele de sinteză a butadienei din acetilenă. În continuare (cap. VIII—X) se examinează o serie de alţi monomeri utilizaţi în industria de sinteză a cauciucurilor. Se descriu procedeele de fabricare a izoprenului şi a cloroprenului, a monomerilor vinilici: stirenul, α-metilstirenul şi acrilonitrilul, cum şi a izobutenei. În capitolul XI se dau sursele de materii prime pentru sinteza altor polimeri, şi anume: pentru cauciucurile polisulfurice, siliconice, acrilice, poliuretanice şi fluorurate.

Partea a treia a lucrării se ocupă de sinteza polimerilor. După expunerea bazelor teoretice ale proceselor de polimerizare (cap. XII), se trece la polimerizarea în prezenţa metalelor alcaline (obţinerea cauciucurilor polibutadienice) şi la polimerizarea olefinică (cap. XIII). În continuare (cap. XIV—XVII) se examinează mecanismul proceselor de polimerizare în emulsii apoase şi se descrie tehnologia obţinerii cauciucurilor butadienstirenice, butadien-metilstirenice şi cloroprenice. În capitolul XVIII sînt expuse procedeele de polimerizare în soluţie, iar capitolele XIX şi XX sînt dedicate cauciucurilor polisulfurice şi siliconice. De asemenea se examinează şi o serie de alte tipuri de cauciucuri sintetice (cap. XXI), ca, de exemplu, cauciucurile poliacrilice, poliuretanice, metil-vinil-piridinice, cauciucurile fluorurate, polietena sulfoclorurată, obţinerea latexurilor sintetice (cap. XXII), cum şi cîteva tipuri noi de cauciuc sintetic (cauciucurile poliizoprenice şi carboxilice). În afara consideraţiilor teoretice şi a expunerilor legate de procedeele tehnologice de obţinere a cauciucurilor sintetice, la fiecare tip de cauciuc examinat se descriu proprietăţile şi se indică domeniile de utilizare.

Lucrarea se adresează atît inginerilor, tehnicienilor şi maiştrilor din industria cauciucului, cît şi studenţilor din facultăţile de chimie şi chimie industrială din institutele de învăţămînt superior.

BARANOV, P. A., KORENKOV D. A., PAVLOVSKI, I. V.:

Îngrăşăminte lichide cu azot. Traducere din limba rusă. Bucureşti, Editura agrosilvică 1962, 245 p.

Printre noile realizări în domeniul îngrăşămintelor se numără şi îngrăşămintele lichide cu azot, a căror importanţă a crescut considerabil în ultimul deceniu. În această categorie de îngrăşăminte intră: amoniacul anhidru şi soluţiile sale sau apele amoniacale, soluţiile de azotat de amoniu, de uree, precum şi amoniacaţii — soluţii de azotat de amoniu sau uree, (sau ale ambelor) saturate cu amoniac. Apariţia acestor îngrăşăminte este legată de doi factori, şi anume: economicitatea şi eficacitatea lor, care au determinat crearea într-un ritm rapid a unor secţii industriale noi şi, mai ales, a unor uzine noi pentru producerea acestora. Perspectivele de dezvoltare a producţiei acestor îngrăşăminte sînt foarte mari.

Îngrăşămintele lichide cu azot, avînd un conţinut ridicat de azot (35—49%), au atras imediat atenţia specialiştilor din domeniul îngrăşămintelor, deoarece au un conţinut dublu sau mai mare de azot decît unele îngrăşăminte folosite anterior, de exemplu nitrocalcar (azotat de amoniu granulat cu calcar). Datorită volumului uriaş al producţiei de îngrăşăminte, problemele economice sînt hotărîtoare. Produ-

cerea și utilizarea îngrășămintelor concentrate — cu conținut ridicat de substanțe nutritive — sînt preocupări permanente ale tehnicienilor și economiștilor din acest domeniu, deoarece transportul, ambalarea, depozitarea și manipularea grevează simțitor prețul de cost al acestora. Evident că este avantajos să se folosească îngrășăminte concentrate. În cazul îngrășămintelor lichide cu azot apar însă și alte considerente tehnologice care influențează favorabil prețul de cost. Astfel, în cazul utilizării amoniacului (soluție sau anhidru) în locul azotatului de amoniu nu mai este necesară fabricarea acidului azotic și a azotatului, deci se realizează economii însemnate de investiții, reducerea unor secții productive etc. În cazul utilizării soluțiilor de azotat de amoniu în locul îngrășămintelor solide pe bază de NH_4NO_3 nu mai este necesară instalația de concentrare și cristalizare a azotatului de amoniu, de granulare și de ambalare a acestuia etc.

Problemele legate de utilizarea îngrășămintelor lichide nu par însă simple, datorită unor dificultăți la transport, depozitare și folosire. Dacă nu se pun probleme de ambalare, iar manipularea acestora reclamă un personal incomparabil mai redus decît în cazul îngrășămintelor solide, transportul se face fie în vagoane-cisterne, fie în autocisterne speciale. Dacă pentru amoniacul soluție se pot folosi cisterne obișnuite de cale ferată, pentru amoniacul anhidru sînt necesare cisterne cu pereții groși, rezistenți la presiune, datorită tensiunii mari de vapori ai acestuia, iar pentru amoniacați — cisterne construite din oțeluri inoxidabile sau aluminiu, datorită proceselor de coroziune. Dar nu numai atît: după descărcare, cisternele trebuie să se întoarcă goale la uzina producătoare, ceea ce nu este cazul la îngrășămintele solide, unde vagonul după transport poate căpăta imediat o altă utilizare. Tehnica transportului și depozitării, deși este simplă și necesită personal redus, impune respectarea strictă a anumitor reguli, fiind prevăzute uneori instalații cu totul speciale (în cazul amoniacului anhidru, pentru rezervoare mari sînt necesare instalații frigorifice).

Spre deosebire de îngrășămintele solide, îngrășămintele lichide necesită o tehnică anumită pentru aplicare cu mijloace tehnice speciale; ele trebuie introduse în sol la o anumită adîncime, pentru a preîntîmpina volatilizarea lor (amoniac, amoniacați) respectîndu-se o anumită distanță față de plante (diferită în funcție de cultură) etc. Evident că eficacitatea îngrășămintelor depinde și de perioada aplicării lor, care, în acest caz, trebuie strict respectată, în funcție de fiecare cultură.

Toate aspectele diverselor probleme legate de producerea și utilizarea îngrășămintelor lichide cu azot sînt mult dezbătute și clar expuse în cartea de față. Eficacitatea acestor îngrășăminte aplicate pe diverse soluri, în diverse condiții climatice, pentru multiple culturi este expusă pe larg, subliniindu-se avantajele categorice ale utilizării lor. Aspectele tehnico-economice legate de fabricarea, transportul, depozitarea și aplicarea îngrășămintelor lichide sînt amplu expuse și analizate critic. Făcînd un bilanț general, autorii subliniază economicitatea folosirii acestor îngrășăminte și eficacitatea lor.

Îngrășămintele lichide cu azot se vor produce în viitorul apropiat în cantități considerabile în Uniunea Sovietică, iar în străinătate circa 1/4 din totalul îngrășămintelor cu azot folosite în ultimii ani a fost sub formă lichidă.

I. P. ALIMARIN și B. I. FRID:

Microanaliza chimică cantitativă. Traducere din limba rusă, 426 p.

Necesitatea efectuării controlului în diferite stadii ale sintezelor organice și anorganice, precum și necesitatea îmbunătățirii preciziei și scurtării termenului de obținere a rezultatului au dus și în domeniul analitic la căutarea de noi metode care să rezolve cerințele mereu crescînde ale practicii.

În acest sens a luat naștere o serie de noi metode care s-au impus în laboratoarele de analiză. Între acestea, o metodă relativ nouă o constituie microanaliza chimică.

Bazată în general pe principiile analizei macrochimice, microanaliza se distinge în primul rînd printr-o aparatură caracteristică adecvată, prin modul de executare a diferitelor operații analitice, precum și printr-o precizie mărită.

Tehnica analizei microchimice permite să se lucreze cu cantități foarte mici de substanțe în formă solidă sau lichidă. Astfel apar evidente apropierea și legătura directă pentru efectuarea analizei microchimice, atît pe căile obișnuite cît și îndeosebi, prin metode fizico-chimice de analiză.

În lucrarea de față autorii, oameni cu o practică îndelungată și mari specialiști în acest domeniu, au reușit să îmbine și să redea specialiștilor toate elementele necesare pentru amenajarea și efectuarea lucrărilor de analiză microchimică cu metode pur chimice și fizico-chimice la nivelul tehnicii actuale.

În carte se descriu metodele de analiză microchimică a diferitelor elemente din minereuri și minerale, atît în ceea ce privește modul de lucru, cît și aparatura și ustensilele folosite în cazuri concrete de analiză a silicaților, fluorurilor, carbonaților, fosfaților și altele.

Lucrarea cuprinde trei părți mari.

— Partea întîi cuprinde noțiunile generale referitoare la: organizarea laboratorului, balanța și cîntărirea, aparate și ustensile de laborator, reactivi etc. necesare celor ce vor să introducă în practică metodele analizei microchimice.

— Partea a doua și cea mai detaliată cuprinde metodele de microanaliză ca atare, începînd cu pregătirea probei pentru analiză, determinarea greutății specifice și trece apoi la descrierea pe cazuri concrete a metodelor de determinare microchimică a unui mare număr de elemente în probe separate.

Se dau în acest sens atît metode de determinare chimică la scară micro cît și cele mai recente metode fizico-chimice aplicabile la fiecare element și probă aparte.

— Partea a treia, partea cea mai mică a cărții, tratează analiza sistematică a diferitelor minerale și minereuri, ca: silicați, fluoruri, sulfuri etc.

În această parte autorii sintetizînd cele descrise în părțile anterioare au recurs la prezentarea metodelor de lucru sub formă de scheme sistematice în care se redă mersul complet al analizei fiecărui material în parte.

La sfîrșitul cărții se dau cîteva anexe necesare în practica analizei microchimice, ca: o tabelă comparativă a rezultatelor macro și microanalizei pentru diferite materiale (minerale, minereuri și roci), cum și utilajul necesar pentru microanaliză cantitativă.

Atît la sfîrșitul fiecărei părți cît și la sfîrșitul cărții autorii prezintă o bogată bibliografie care poate fi folosită de specialiști. În forma în care se prezintă, «Microanaliza cantitativă» este o lucrare completă, deosebit de utilă specialiștilor din laboratoare uzinale, de cercetări, din învățămînt, precum și celor care lucrează în prospecțiunile geochimice.

D. TEFAS și T. STAN:

Alcaloizii. București, Editura medicală 1962, 423 p.

Recent, alcaloizii au luat o mare dezvoltare. Paralel cu obținerea alcaloizilor prin extracție, s-au dezvoltat posibilitățile de obținere pe cale sintetică a numeroși alcaloizi.

În literatura de specialitate alcaloizii erau studiați ca un capitol în cadrul chimiei organice, neexistînd nici o lucrare în care acești compuși să fie analizați aparte în mod amănunțit. În această privință, inițiativa editurii medicale de a publica lucrarea «Alcaloizii» umple un gol care se resimțea în literatura tehnică de specialitate.

Autorii descriu bazele teoretice ale chimiei alcaloizilor, și anume: probleme de stabilire a structurii lor chimice, metode de sinteză și extracție, metode de control cantitativ și calitativ, acțiunea farmacodinamică și aplicația în terapeutică a celor mai importanți alcaloizi.

Alcaloizii sînt grupați după nucleul chimic de bază: pirolidinic, piridinic, tropenic, piperidinic, chinolizinic, indolic, chinolinic, chinuclidinic, izochinolinic, fenantrenic, tropolonic, imidazolic, purinic, pirolizidinic și steroidic. Se face de asemenea o clasificare după plantele de extracție. Autorii acordă o atenție deosebită atît problemelor de sinteză cît și celor de extracție a alcaloizilor.

Pentru fiecare alcaloid sînt prezentate caracteristici fizico-chimice și metodele respective de control analitic.

La explicarea diverselor probleme de extracție și sinteză terapeutice și medicale, autorii susțin cele expuse printr-o bogată bibliografie de referință. Considerăm că lucrarea ar fi cîștigat dacă autorii ar fi prezentat și date tehnologice, atît în ceea ce privește extracția și sinteza, cît și prelucrarea alcaloizilor.

Monografia scrisă la nivel superior se adresează deopotrivă farmaciștilor, cercetătorilor și inginerilor din sectorul industriei de medicamente, studenților de la facultățile de chimie, chimie industrială și farmacie.

V. A. JUJIKOV:

Filtrarea. Traducere din limba rusă, București, Editura tehnică, 1962.

În literatura noastră tehnică, problemele de filtrare au fost prezentate în

lucrările de ansamblu privitoare la operaţii şi instalaţii în industria chimică, în unele articole sau în cursurile de specialitate. Apariţia unei cărţi care se ocupă în întregime cu problemele de filtrare era necesară şi de folos imediat tuturor celor care lucrează în industria chimică şi cele înrudite, aceasta cu atît mai mult, cu cît aproape nu există proces tehnologic în industria chimică care să nu cuprindă şi operaţia de filtrare. Scopul propus de autor a fost acela de a pune la îndemîna inginerilor şi tehnicienilor chimişti din uzine, din proiectare şi din cercetare o sumă de cunoştinţe care să permită organizarea şi conducerea proceselor de filtrare în mod raţional, în vederea reducerii preţului de cost şi a îmbunătăţirii calităţii produselor.

Separarea particulelor solide dintr-o suspensie, de lichidul sau gazul respectiv, cu ajutorul unei membrane poroase este un proces complex, iar studiile referitoare la acest proces sînt deseori contradictorii. De aceea, autorul în prima parte a cărţii, în timp ce expune amănunţit procesul de separare a fazei solide de cea lichidă, dă şi noţiunile fundamentale ale procesului de filtrare, deoarece lipsa unei uniformizări a nomenclaturii în acest domeniu se făcea resimţită. Astfel, filtrele electrice nu pot fi luate în consideraţie în procesul de filtrare propriu-zis, ci în cel al depunerii electrostatice.

Legile filtrării sînt expuse pe larg, la un nivel superior, sub formă critică, reuşindu-se o sintetizare a datelor din literatură, care uneori sînt contradictorii. Sînt prezentate legile filtrării în cazul formării (separării) unui precipitat necompresibil pe o membrană filtrantă necompresibilă şi a precipitatului compresibil pe o membrană filtrantă compresibilă, însoţite de exemple de calcul. În continuare se expun legile filtrării cu astuparea porilor membranei filtrante, proces des întîlnit în practică în cazul prezenţei în suspensii în concentraţie redusă a particulelor de dimensiuni mici, suspendate într-un lichid cu viscozitate ridicată. Se face o comparare a diferitor legi ale filtrării, pentru a se putea trage concluzii juste asupra condiţiilor reale ale filtrărilor industriale faţă de cazurile-limită pe baza cărora s-au elaborat teoriile filtrării.

Utilizînd numeroase relaţii matematice şi exemple de calcul, autorul prezintă în continuare determinarea constantelor din ecuaţiile filtrării în diferite procese de filtrare întîlnite în practică, şi anume: separarea precipitatului sub diferenţă constantă de presiune (pe diverse tipuri de filtre) şi separarea precipitatului la viteză constantă.

Deoarece constanta de filtrare cea mai importantă (influenţa altor factori asupra procesului de filtrare devine deseori neglijabilă faţă de aceasta) este rezistenţa specifică a precipitatului, un capitol separat este consacrat acesteia. Metodele de determinare a rezistenţei specifice a precipitatului se pot împărţi astfel: *a)* metode bazate pe date experimentale de separare a suspensiei studiate, în condiţii date, pe un filtru de dimensiuni mici; *b)* metode bazate pe date experimentale, după ce precipitatul s-a depus pe membrana filtrantă; *c)* metode bazate pe proprietăţile particulelor solide (suprafaţa specifică dimensiunile medii, sfericitatea) şi structura precipitatului (porozitatea), folosind diferite ecuaţii empirice; *d)* metode bazate pe determinarea (ca şi în cazul anterior) a valorilor locale ale rezistenţei specifice în diferitele straturi de precipitat.

Influenţa factorilor fizico-chimici asupra rezistenţei specifice a precipitatului este dezbătută pe larg. Fenomenele care au loc la suprafaţa particulelor solide ale precipitatului (limita dintre faza solidă şi cea lichidă în cazul sistemelor fin disperse) sînt determinante pentru rezistenţa specifică a precipitatului, şi ca atare studiate amănunţit.

Spălarea precipitatelor pe filtru şi studierea matematică a procesului ce are loc în acest caz (la scurgerea prin porii precipitatelor a unei faze lichide sau a unui curent bifazic lichid-aer) sînt completate de cîteva exemple de calcul. În mod similar sînt prezentate şi suflarea şi uscarea precipitatelor pe filtru.

Productivitatea maximă şi economicitatea funcţionării filtrelor sînt studiate matematic în diverse cazuri reale din practică, atît pentru filtrele cu funcţionare discontinuă cît şi pentru cele cu funcţionare continuă; se studiază şi cazurile speciale cînd se diluează faza lichidă a suspensiei cu un dizolvant (în cazul suspensiilor cu viscozitate mare), ilustrîndu-se calculele făcute prin numeroase exemple de calcul.

Membranele filtrante utilizate în prezent sînt descrise separat. Clasificarea lor s-a făcut după următoarele grupe: *a)* flexibile (metalice şi nemetalice — în ultima categorie intrînd ţesăturile de azbest, sticlă, bumbac, lînă, fibre sintetice etc.); *b)* neflexibile rigide (din pulberi metalice presate şi filtrele ceramice); *c)* neflexibile nerigide (cărbune, nisip, diatomit etc.).

Sînt prezentate aparatele de filtrare (filtrele utilizate în industrie), atît cele cu funcţionare discontinuă (filtre unice), cît şi cele cu funcţionare continuă, autorul insistînd mult asupra filtrelor cu tambur rotativ. Se arată modul de funcţionare a diverselor tipuri de filtre cu tambur, menţionîndu-se caracteristicile de funcţionare şi avantajele fiecărui tip în parte. Sînt trecute în revistă noile tipuri de filtre utilizate în industrie: filtrul carusel, filtrul cu bandă, filtrul cu taler etc. Ar fi fost necesar ca aceste filtre să fi fost prezentate tot aşa de detaliat ca şi filtrul cu tambur rotativ, avînd în vedere că acestea reprezintă realizări ale tehnicii noi, şi în acest mod cartea ar fi adus un ajutor suplimentar proiectanţilor. Diversele tipuri de filtre-presă sînt descrise mult mai pe larg decît filtrele cu discuri sau filtrele vibratoare, care sînt tipuri recent introduse în practică.

Cartea se încheie cu un capitol mare de exemple de calcul al filtrelor, utilizînd diverse metode de rezolvare pentru diferite filtre, şi anume: filtru cu funcţionare discontinuă, filtru-presă, filtru îngroşător cu cartuşe, filtru cu tambur rotativ.

Lucrarea lui Jujikov, editată de Editura tehnică în foarte bune condiţii, reprezintă o contribuţie importantă pentru documentarea în acest domeniu. Toate problemele filtrării au fost abordate la un nivel superior, şi lucrarea va fi mult folosită de toţi cei interesaţi în acest domeniu.

PLASTICESKIE MASSÎ, nr. 9, 1962

N. V. Marahovski: **Metalizarea obiectelor din materiale plastice**

Dintre metodele de depunere a unui strat subţire de metal pe obiectele confecţionate din răşini sintetice, cea care prevede folosirea vidului înaintat este cea mai avantajoasă. Această metodă se bazează pe proprietatea moleculelor metalelor de a se deplasa în linie dreaptă în condiţiile evaporării lor sub vid, depunîndu-se pe suprafeţele reci, care se găsesc în calea lor.

Analizînd în mod amănunţit acest procedeu, autorul descrie între altele atît modul de pregătire a suprafeţelor, mijloacele de protecţie a suprafeţelor metalizate, nuanţarea lor în diferite culori, cît şi unele aspecte economice ale acestei metode.

N. I. Antropova, I. B. Kuznecova, S. O. Tatevosian, A. V. Şarova: **Tratarea superficială a peliculei PK-4 cu stabilizatori**

Studiind posibilităţile de mărire a timpului de utilizare a peliculei poliamidice PK-4, autorii au stabilit că prin tratarea superficială a acestei pelicule cu iodură de potasiu, β-naftol sau benzofenonă se obţine o oarecare întîrziere a procesului de îmbătrînire.

Stabilitatea termică, rezistenţa la temperaturi scăzute cît şi la acţiunea apei şi a oxigenului din aer se îmbunătăţesc sensibil prin tratarea peliculei cu tanin. Trebuie subliniat însă că un astfel de tratament are drept urmare o variaţie a proprietăţilor optice ale acestei pelicule, domeniul de absorbţie a luminii deplasîndu-se spre lungimi de undă mai mari (280—400 mμ).

E. I. Kapkova, L. S. Terleţkaia, D. I. Riaboştan: **Obţinerea prafului de capron din deşeurile acestuia**

Cea mai comodă metodă de obţinere a capronului sub formă de praf fin (sub această formă el se foloseşte pentru depunerea pe suprafeţe metalice) o constituie precipitarea sa din diferite soluţii. Astfel, se pot folosi ca materii prime orice deşeuri din această poliamidă (pilitură, strujitură, deşeuri de ciorapi etc.).

Studiind metoda de precipitare a capronului din diferite medii (anorganice şi organice), autorii au stabilit că mediul optim din care se precipită această poliamidă este acidul clorhidric sau formic, iar agentul de precipitare, o soluţie apoasă 30—40%, alcool metilic sau etilic, acetonă, cît şi soluţii apoase de amoniac sau aldehidă formică. Astfel se poate obţine un praf de capron cu proprietăţi fizico-mecanice foarte bune.

G. L. Iahnovski, R. R. Popenker, V. M. Kuznecova: **Amestecuri de răşini epoxi şi acrilice care se întăresc la rece**

Inconvenientul principal al amestecurilor pe bază de răşini epoxi îl constituie rezistenţa lor termică scăzută şi faptul că substanţele care provoacă întărirea lor sînt toxice.

Încercînd un nou amestec prin introducerea răşinii epoxi şi a acidului metacrilic într-o soluţie de polimetilmetacrilat

în metilbimetacrilat, autorii au obţinut rezultate foarte bune, acidul metacrilic copolimerizîndu-se cu metilmetacrilatul. Copolimerul astfel obţinut reacţionează în condiţiile reacţiei exoterme de copolimerizare amintite cu răşina epoxi, întărind-o la rece.

V. A. Vorobiev, R. A. Andriano: **Obţinerea polistirenului poros direct din monomer prin metoda continuă**

Autorii propun o nouă metodă de obţinere a polistirenului poros, care elimină o serie de dezavantaje proprii sistemelor de fabricare anterioare: discontinuitatea, aparatura complicată, dificultatea de automatizare a procesului etc.

Metoda propusă prevede folosirea aceleiaşi substanţe atît pentru iniţierea radicalică a procesului de polimerizare a stirenului, cît şi pentru formarea materialului buretos, şi anume a azoizobutironitrilului.

Un alt avantaj al acestui porofor constă în faptul că în prezenţa lui o serie de inhibitori şi alte substanţe nu exercită nici o influenţă asupra procesului de polimerizare.

M. B. Veiman, V. I. Efremov, B. V. Rozînov, I. E. Vilenţ: **Fotostabilizarea plăcilor polipropilenice folosite în agricultură**

Folosite în sere, în locul geamurilor de sticlă, plăcile subţiri de polipropilenă prezintă faţă de cele polietilenice o serie de avantaje, ca de exemplu o elasticitate şi o rezistenţă la ruperi mărite.

Studiind influenţa luminii şi a oxigenului, care reprezintă factorii determinanţi în ceea ce priveşte durata de folosire a unui astfel de material în condiţii naturale, autorii au elucidat totodată posibilităţile de stabilizare a plăcilor de polipropilenă.

Astfel, s-a stabilit că în prezenţa 2-oxi-alcoxibenzofenonelor şi a tinuvinei [7-(3-oxi-5-metil)-fenilbenztriazolului], viteza distrucţiei fotooxidante scade simţitor. Aceiaşi stabilizatori măresc în mod considerabil şi perioada de inducţie.

VÎSOKOMOLEKULEARNÎE SOEDINENIIA, nr. 10, 1962

M. M. Koton, I. V. Andreeva, I. P. Ghetmanciuk: **Polimerizarea acroleinei şi a derivaţilor α-alchilici ai acesteia în prezenţa sodiului metalic**

În scopul clasificării mecanismului procesului de polimerizare a acroleinei şi a derivaţilor acesteia, autorii au studiat polimerizarea acestei aldehide dienice şi a metiletil-, propil-, izopropil- şi butilacroleinei, în prezenţa sodiului metalic.

S-au obţinut astfel polimerii respectivi, cu randamente mari, care se dizolvă uşor într-o serie de solvenţi organici.

Trebuie subliniat că o dată cu creşterea dimensiunii radicalului în poziţia α a moleculei acroleinei, viteza reacţiei de polimerizare scade, iar temperatura de topire a polimerilor descreşte.

Analizele chimice, spectrele I.R. şi de rezonanţă magnetică nucleară permit să se emită ipoteza că polimerizarea monomerilor amintiţi are loc în condiţiile amintite cu formare de polimeri cu structura 1,4.

G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva: **Polimerizarea catalitică eterogenă a etilenei în prezenţa $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ şi $TiCl_3 + (Al + HCl)$**

Studiind polimerizarea etilenei în prezenţa sistemelor catalitice eterogene formate din $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ sau $TiCl_3 + (Al + HCl)$ s-a arătat că ambele sisteme pot fi folosite pentru obţinerea polietilenei cu un punct de fuziune de 120—135°C şi cu randamente mari.

Componenţa catalitică de bază şi absolut necesară a sistemului catalitic este triclorura de titan în absenţa căreia catalizatorul de polimerizare se transformă într-un catalizator de alchilare.

Se arată, de asemenea, rolul important al solventului în formarea sistemului catalitic de polimerizare.

E. V. Milovskaia, V. A. Dolgopolsk, P. I. Dolgoploskaia: **Studiul interacţiunii între compuşii organici ai aluminiului şi clorura de etil în legătură cu procesele de polimerizare**

Studiul sistemului format din trietilaluminiu, clorură de dietilaluminiu şi clorură de etil a arătat că în soluţia de octan şi benzen, trietilaluminiul nu reacţionează cu clorura de etil pînă la 80°C, în timp ce clorura de dietilaluminiu nu reacţionează în octan pînă la această temperatură.

În schimb, în prezenţa hidrocarburilor aromatice, clorura de dietilaluminiu reacţionează la 20—50°C cu clorura de etil, cu formare de catalizatori cationici ($RAlCl_2$, $AlCl_3$).

Introducerea trietilaluminiului în acest sistem împiedică formarea acestor catalizatori.

NEFTEHIMIIA, 2, nr. 3, 1962

In. A. Bedov, S. D. Pustilnikova, L. V. Ratnikova, Al. A. Petrov: **Obţinerea hidrocarburilor naftenice din acizii graşi pe cale termocatalitică**

Autorii au studiat transformarea termocatalitică a acidului 9-undecencarbaxilic pe catalizator alumino-silicatic în autoclavă la 250°C. În aceste condiţii au loc disproporţionarea hidrogenului şi transformarea avansată a acidului iniţial în hidrocarburi de diferite tipuri şi greutăţi moleculare (în special hidrocarburi ciclice naftenice şi aromatice). Dintre produşii reacţiei lipsesc total hidrocarburile parafinice normale. Dintre hidrocarburile naftenice predomină cele cu ciclurile de cinci atomi de carbon.

O. K. Smirnov, A. I. Rîbnikova: **Alchilarea anhidridei maleice cu un amestec de trimeri şi tetrameri ai butilenelor**

S-a studiat procesul de alchilare a anhidridei maleice cu un amestec de tri- şi tetrabutilene, provenite din gazele de cracare şi reformare a ţiţeiului. Pe baza amestecului de anhidride ale acizilor alchenilsuccinici obţinut, s-a sintetizat o serie de substanţe superficial-active, utilizate ca agenţi de umectare la fabricarea filmelor şi a materialelor fotografice.

In. B. Kogan, A. N. Başkirov, G. A. Kligher, Liui-Huan-iui: **Sinteza alchilaminelor secundare din alcooli alifatici şi amine primare**

Autorii au studiat obţinerea alchilaminelor secundare din alcooli alifatici şi amine primare, utilizînd drept catalizatori pe cei de tipul 100 $Fe_3O_4 + 1V_2O_5 + 0{,}85BaO$. Datorită reacţiilor secundare, care complică procesul, alături de aminele secundare se obţin amine terţiare şi primare şi hidrocarburi. Se descriu condiţiile optime de lucru în vederea obţinerii preferenţiale a aminelor secundare dorite.

NEFTEHIMIIA nr. 4, 1962

În lucrarea intitulată «Dehidrogenarea catalitică a izopentenelor individuale la izopren», O. K. Bogdanova, A. P. Sceglova şi A. A. Balandin au studiat viteza de dehidrogenare a fiecărui izomer izopentenic la izopren, determinînd gradele de transformare a acestor izomeri şi compoziţia produşilor de reacţie obţinuţi prin metoda cromatografiei gaz-lichid. Se fac unele consideraţii asupra mecanismului reacţiei şi se prezintă parametrii tehnologici optimi şi randamentele de izopren obţinute în aceste condiţii.

În ultimul timp a crescut interesul pentru fabricarea α-olefinelor normale macromoleculare, care constituie o materie primă preţioasă pentru industria petrochimică, în speţă pentru procesele de polimerizare. K. P. Lavrovski, A. M. Brodski, I. A. Musaev, P. I. Sanin, A. N. Rumianţev, E. D. Filatova şi E. H. Ishakova, în comunicarea «Despre obţinerea α-olefinelor normale superioare prin cracarea ultrarapidă a derivaţilor petrolieri parafinoşi» prezintă rezultatele obţinute la experimentarea cracării ultrarapide a parafinei moi într-o instalaţie-pilot. S-au studiat de asemenea sub acest aspect parafina solidă tehnică, gaciul parafinos şi păcura parafinoasă, ale căror caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în lucrare. S-a stabilit că gazele de cracare a acestor materii prime parafinoase conţin 30—50% etilenă. Fracţiunea 60—175°C, obţinută la cracarea parafinei tehnice solide, conţine peste 70% α-olefine de compoziţie C_5—C_{10}.

În legătură cu obţinerea anhidridei maleice — important semifabricat în sinteza compuşilor macromoleculari şi a unor produse fitofarmaceutice — Iu. D. Kernes şi B. L. Moldovski prezintă în articolul «Obţinerea anhidridei maleice din gaze de rafinărie» rezultatele încercărilor de laborator privind obţinerea anhidridei maleice din hidrocarburi nesaturate C_4, care sînt accesibile şi relativ ieftine, în comparaţie cu benzenul, utilizat în prezent. Rezultatele au fost verificate într-o instalaţie-pilot.

Anhidrida maleică se obţine prin oxidarea fracţiunii tehnice de butilene cu aer pe un catalizator selectiv şi stabil de vanadiu la 430—450°C, la o viteză volumetrică de 4 000 h^{-1} şi o concentraţie a butilenelor de 1% (vol.). Productivitatea catalizatorului este de 70 g anhidridă maleică/l catalizator. h, iar randamentul de anhidridă maleică — de 75% raportat la materia primă introdusă.

S-a elaborat şi schema tehnologică de principiu a obţinerii concomitente a acidului fumaric prin izomerizarea acidului maleic format.

Oxidarea catalitică în fază lichidă a dialchilbenzenilor constituie în prezent principala metodă de obţinere a acizilor aromatici dicarbaxilici.

L. G. Manukovskaia, A. V. Solamin, B. V. Suvorov şi S. P. Rafikov arată în articolul « Metodă contiună de obţinere a acidului tereftalic prin oxidarea *p*-xilenului în fază lichidă » posibilitatea realizării procesului în sistem continuu, în prezenţa bromurii de cobalt drept catalizator şi la presiune atmosferică. S-a studiat de asemenea influenţa solventului (acid *n*-butiric) asupra procesului. S-a stabilit că introducerea în amestecul de reacţie a unor substanţe uşor oxidabile (aldehidă *n*-butirică), precum şi a unor cantităţi proaspete de catalizator favorizează creşterea apreciabilă a vitezei de formare a acidului tereftalic.

S-a demonstrat posibilitatea principală de a se obţine acidul tereftalic prin procedeul continuu descris cu randamente de 97—99%, raportate la materia primă introdusă. În lucrarea « Sinteza acidului metacrilic pe bază de izobutilenă », B. F. Ustavşcikov, M. I. Ferberov şi V. A. Podgornova prezintă un nou procedeu de sinteză a acidului metacrilic pe baza unor materii prime larg accesibile — izobutilenă şi tetraoxid de azot. Randamentul produsului principal al reacţiei α-acidul oxiizobutiric este de ~ 80%. Se arată că, în condiţiile de lucru respective, are loc predominant o reacţie de nitrozare şi nu de nitrare.

S-au ales catalizatorul şi parametrii de lucru optimi pentru obţinerea acidului metacrilic din acidul α-oxiizobutiric cu randamente aproape cantitative.

HIMIIA I TEHNOLOGHIIA TOPLIV I MASEL, nr. 11, 1962

În cadrul lucrărilor efectuate la Laboratorul central al Uzinei de cracare din Groznîi s-a stabilit posibilitatea folosirii cu succes a soluţiei apoase de piridină pentru extracţia compuşilor aromatici din fracţiuni petroliere. Rezultatele acestor experienţe sînt expuse în articolul « Extracţia hidrocarburilor aromatice cu piridină apoasă din fracţiunile medii de ţiţeiuri şi benzine de cracare » de G. F. Palcikov, A. I. Mejlumova, A. A. Kriciko, G. S. Kaganer, S. I. Stepuro şi A. V. Brovenko. Prin extracţie cu acest dizolvant s-au obţinut pînă la 35—40% extracte aromatizate, conţinînd pînă la 80% hidrocarburi aromatice şi 70% extracte cu 50% hidrocarburi aromatice.

Extractele aromatizate constituie o materie primă valoroasă pentru obţinerea naftalinei în procesul de hidrogenare, la temperaturi ridicate.

În cadrul lărgirii sortimentului de inhibitori de coroziune atmosferică a metalelor, I u. N. Şehter, V. P. Kalaşnikov şi V. I. Goriaceva descriu în articolul « Nitrarea uleiurilor minerale » o metodă de obţinere a uleiurilor minerale nitrate greu solubile, care posedă proprietăţi valoroase de protecţie anticorosivă. Ele acţionează ca inhibitori tipici de contact. Mecanismul protecţiei constă în formarea pe suprafaţa metalului a unei pelicule uleioase de adsorbţie, care împiedică accesul apei şi al substanţelor agresive pe metal.

Uleiurile minerale nitrate, fiind ieftine şi uşor accesibile, se utilizează ca adaosuri inhibitoare în unsorile protectoare, precum şi ca adaosuri anticorosive la motorină, ţiţei şi derivaţi petrolieri în cursul extracţiei, prelucrării, transportului şi depozitării lor.

VESTNIK A.N. S.S.S.R., nr. 11, 1962

În articolul intitulat « Materiale poroase pe bază de structuri de condensare », I. N. Vlodaveţ şi acad. P. A. Rehbinder examinează perspectivele metotei de structurare prin condensare, care permite obţinerea de materiale poroase din substanţele macromoleculare naturale şi din polimerii sintetici. Aceste materiale pot fi utilizate cu succes în industria textilă, la fabricarea pielii artificiale, în construcţii, ca adsorbanţi specifici şi catalizatori de mare selectivitate.

Se arată că structurile de condensare posedă o serie de caracteristici fizico-mecanice (permeabilitate mare la vapori de apă, elasticitate, rezistenţă la întindere etc.), care le deosebesc de structurile cristaline.

JURNAL PRIKLADNOI HIMII, 35, nr. 11, 1962

Articolul « Despre extracţia molibdenului şi wolframului din soluţii apoase » de B. N. Saskorin, V. S. Ulianov şi R. A. Sviridova examinează rezultatele studiului repartiţiei Mo^{VI} şi W^{VI} între diferite soluţii apoase şi soluţii de tri-*n*-octilamină, acid di-(2-etilhexil) fosfonic şi diizoamilmetil fosfonat în petrol lampant.

Studiul extracţiei Mo şi W cu soluţii de tri-*n*-octilamină în petrol din soluţii sulfurice, azotice şi clorhidrice a arătat că coeficienţii de repartiţie depind de concentraţia molibdenului în faza organică. Creşterea bruscă a coeficienţilor de repartiţie cu mărirea concentraţiei Mo în soluţie demonstrează apariţia polimerizării complexului molibdenic în faza organică. Acidul di-(2-etilhexil) fosfonic extrage Mo în măsură mai redusă şi nu extrage practic W, iar diizoamilmetilfosfonatul extrage Mo numai din soluţii clorhidrice puternic acide.

În seria noilor materiale polimere cu valoroase proprietăţi fizice, chimice şi mecanice, răşinile epoxidice ocupă un loc important. V. I. Isaguliant şi V. V. Balaşova, în lucrarea intitulată « Răşini epoxidice pe bază de epiclorhidrine substituite », descriu o metodă de sinteză a răşinii epoxidice Em—E—33, cu greutate moleculară mare, prin condensarea epiclorhidrinei şi a dioxidifenilpropanului în mediu apos-alcalin, în prezenţa unui emulgator (carboximetilceluloza). Pe baza acestei metode au fost sintetizate trei răşini epoxidice, utilizînd epiclorhidrinele substituite de provenienţă petrochimică.

În seria lucrărilor consacrate problemei separării acizilor ftalici, G. N. Freidlin şi V. N. Davîdov prezintă, în articolul « Separarea acidului terftalic şi izoftalic prin extracţie cu metanul fierbinte », rezultatele obţinute la tratarea la cald a amestecurilor de acid terftalic şi izoftalic cu metanol (extracţia se efectuează de 2—3 ori, cu un raport de amestec acizi ftalici : metanol de 1 :10). S-a stabilit că, din amestecurile conţinînd 33% acid tereftalic şi 67% acid izoftalic, se pot separa prin acest procedeu un acid tereftalic de 98% şi un acid izoftalic de 93—98%, cu un randament de ~ 87%, respectiv de ~ 97%. Procedeul descris se poate aplica şi la separarea acizilor ftalici conţinuţi în oxidatul obţinut prin oxidarea amestecului de *m*- şi *p*-xileni cu acid azotic.

În continuarea cercetărilor privind reacţiile de alchilare pe catalizatorii aluminosilicatici activaţi cu HCl gazos, I. F. Radzevenciuk prezintă, în articolul « Alchilarea benzenului cu propilenă şi amilenă », rezultatele obţinute în studiul reacţiei de alchilare a benzenului cu propilenă şi amilenă în prezenţa gumbrinei activate cu HCl gazos, la temperatura de 20—60°C. Reacţia s-a efectuat la temperaturi variabile (0 la 85°C), în exces de benzen.

Cercetările au arătat că alchilarea cu propilenă decurge optim la 50°C şi la presiunea atmosferică, formîndu-se, predominant, izopropilbenzen (randament 34%). Alchilarea cu amilenă la 70°C duce la formarea a 67,5% amilbenzeni. O dată cu micşorarea temperaturii de reacţie, are loc polimerizarea amilenei.

În ultimii ani, datorită perfecţionării tehnicii frigului, a devenit posibilă utilizarea temperaturilor scăzute pentru perfecţionarea unei serii de procese tehnice. V. I. Borisihina, L. D. Skrilev şi S. G. Mokruşin au studiat posibilitatea utilizării temperaturilor scăzute (congelarea) pentru distrugerea emulsiilor gelatinizate de tetraclorură de carbon, stabilizate coloidal cu ferocianuri mixte de plumb, toriu, nichel, cobalt şi uranil. Rezultatele obţinute sînt descrise în articolul intitulat « Cu privire la distrugerea emulsiilor prin congelare ». Se fac unele consideraţii asupra mecanismului de dezemulsionare la temperaturi scăzute legate de micşorarea capacităţii de emulsionare a gelatinei şi de rolul apei în acest proces (acţiunea cristalelor de gheaţă asupra picăturilor emulsiei).

JURNAL STRUKTURNOI HIMII 3, nr. 5, 1962

G. A. Krestov: **Caracteristica termodinamică a modificărilor structurale ale unor solvenţi anhidri la solvatarea ionilor mono-atomici**

Pe baza concepţiilor elaborate anterior, autorul examinează caracteristica termodinamică a modificărilor structurale ale unor solvenţi anhidri (metanol, etanol), legate de solvatarea ionilor mono-atomici. Conform teoriei lui Samoilov, hidratarea negativă, legată de o interordonare apreciabilă a moleculelor de apă, constituie o particularitate a soluţiilor apoase. Pentru solvenţii examinaţi nu s-a observat fenomenul de solvatare negativă.

R. T. Golovatenko, O. Ia. Samoilov: **Variaţia coeficienţilor de repartiţie în funcţie de temperatură la extracţia azotatului de uranil din soluţii apoase**

S-au măsurat coeficienţii de repartiţie la extracţia azotatului de uranil din soluţii apoase cu soluţii de tributilfosfat

în benzen la diferite temperaturi, utilizînd ca agenţi de salifiere azotaţii de Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ni, Zn, Sr, Cd, Ba şi Pb la diferite concentraţii.

Rezultatele experimentale au arătat că, alături de acţiunea deshidratantă, cationii agentului de salifiere au şi o acţiune de hidratare a ionului UO_2^{2+}, legată de distrugerea ordonării reciproce a moleculelor de apă ale soluţiei de către aceşti cationi.

V. G. Kuzneţov, M. M. Skrabkina: **Studiul roentgenografic al NaH şi KH la temperaturi de la 20 la 400°C**

Studiul roentgenografic al NaH şi KH la diferite temperaturi arată absenţa transformărilor de fază pînă la temperatura de descompunere termică a acestor combinaţii. Cu creşterea temperaturii, perioadele celulelor cu laturile centrate cubic ale NaH şi KH cresc liniar, iar densitatea lor scade.

Autorii consideră că diferenţa mare între coeficienţii de dilatare termică a KH şi K este una dintre cauzele hidrogenării mai uşoare a potasiului în comparaţie cu sodiul.

Z. L. Kaluski, R. L. Avoian In. T. Strucikov: **Studiul roentgenografic al diferocenilului, al derivaţilor săi şi al terferocenilului**

În continuarea lucrărilor anterioare asupra compuşilor «cenici» (derivaţi ai ferocenului) autorii au efectuat un studiu roentgenostructural al diferocenilului, al derivaţilor săi şi al terferocenilului. Scopul acestui studiu era de a se confirma structura acestor compuşi, dedusă din metodele de preparare şi proprietăţile chimice şi spectrale, precum şi determinarea precisă a lungimii legăturilor C_g-C_a şi C_g-C_l (C_g-carbon ferocenilic, C_a-carbon alifatic) şi a legăturii C_g-C_g între nucleele ferocenice în diferocenil şi terferocenil.

Journal of the Indian Chemical Society, 39, nr. 9, sept. 1962

În studiul « *Electrozi din membrane din răşini fără folosire de liant* », A. S. Basu arată prepararea a două membrane din răşini selective, cationice, omogene, din reacţia pirocatechinei cu formaldehidă şi din reacţia acidului *p*-fenolsulfonic cu formaldehidă, fără să folosească un liant, dar lăsînd substanţele să polimerizeze în formă de membrane. Comportarea electrochimică a acestor două tipuri de membrane a fost studiată prin măsurarea activităţii ionilor K^+ şi Na^+ în soluţii de electrolit. Domeniul de activitate stabilit este de la $a = 0{,}00098$ pînă la $a = 0{,}079$, pentru amîndoi ionii K^+ şi Na^+. Din consideraţiile generale reiese că aceste membrane nu prezintă un avantaj special faţă de acelea cu liant, afară de faptul că metoda de preparare este mai simplă.

În altă lucrare, acelaşi autor A.S. Basu s-a ocupat de « *Măsurarea activităţii anionice în soluţie de electrolit folosind electrozi din membrane de răşini schimbătoare de anioni* ». În acest scop s-au măsurat activităţile ionilor Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, JO_3^-, şi BrO_3^- în soluţie de electroliţi. Membranele au fost preparate din anioniţii existenţi în comerţ: Ionac-A-300; Amberlite IR-4B şi IRA-400, cu liant de polistiren. În cele mai multe cazuri domeniul de activitate pentru fiecare din aceste tipuri de răşini este între 0,001 *M* la 0,1 *M*, cu excepţia membranelor preparate din IRA-400 care nu dau rezultate satisfăcătoare cu ioni de iodură. Membranele nu sînt specifice.

Benoy Krishna Chatterjee şi Santi R. Palit au cercetat « *Acţiunea de solubilizare a unor compuşi organici bazici asupra săpunurilor metalice* », şi anume au pus în practică ideea că unii compuşi care din punct de vedere structural sînt şi glicol şi amină, de preferinţă o amină secundară ca dietanolamina, pot avea un rol important la solubilizarea săpunurilor metalice. Cercetările au fost efectuate pe lauraţi de zinc, bariu şi litiu. În continuare, s-a studiat combinarea acţiunii unei amine sau a unei alchilolamine cu aceea a unui glicol pentru a se vedea dacă această combinare are o acţiune mai puternică decît acţiunile individuale însumate în întregul proces de solubilizare. Rezultatele sînt în concordanţă cu consideraţiile teoretice.

Extractul din rizomul plantei *Alpinia officinarum* Hance, cunoscut sub numele de *galangin* (3,5,7-trihidroxiflavonă) a fost folosit de Mohan Katyal şi R. P. Singh ca reactiv analitic pentru « *Determinarea spectrofotometrică a uraniului* ». Acest reactiv formează cu uraniul un complex portocaliu solubil în apă. S-a efectuat în mod satisfăcător determinarea unei cantităţi de 1—10 p.p.m. de uraniu la 450 mμ, soluţia avînd *p*H de 4,5 pînă la 8,0. Complexul are o compoziţie molară de 1 : 1.

Notăm ca interesante studiile autorilor R. C. Mehrotra şi R. K. Mehrotra asupra « *Derivaţilor de aluminiu cu glicoli şi catechină* » cînd se obţin după raportul molar fie monoizopropoxiglicolaţi, fie diglicolaţi. Aceştia din urmă pierd prin încălzire o moleculă de glicol trecînd în triglicolaţi de dialuminiu, care au o structură tetrameră.

De asemenea, S. D. Loiwal şi S. D. Tewari publică în două articole cercetări asupra unor « *Coloranţi derivaţi din acid ftalic substituit* ».

M. G. Patel şi Suresh Sethna se ocupă cu « *Aplicaţia reacţiei Mannich la unii derivaţi ai cumarinei* ».

Bulletin of the Chemical Society of Japan 35, nr. 11, nov. 1962

K. Hirota, H. Terasaki şi M. Hatada arată în lucrarea: «*Reacţia de schimb a atomilor de oxigen din bioxid de carbon indusă de radiaţii*» concluziile la care au ajuns în studiul schimbului de oxigen, indus de radiaţii, între bioxidul de carbon normal şi cel marcat: $C^{18}O_2 + C^{16}O_2 \rightarrow 2C^{16}O^{18}O$.

Schimbul de oxigen din bioxidul de carbon indus prin iradiere cu raze a fost studiat cu ajutorul izotopului de oxigen O*. Din descreşterea cantităţii de O*, valoarea aparentă şi cea totală a reacţiei de schimb $G_{cor}(-CO_2^*)$ şi G_{total}^{exc}, a fost calculată a fi 1,7, respectiv 51. Această valoare 51 pentru G_{total}^{exc} este mai mare decît valoarea determinată în experienţe similare efectuate de către Harteck (8,5). Nepotrivirea este atribuită de autori faptului că în experienţele lui Harteck bioxidul de azot introdus drept inhibitor în reacţia directă, trebuie să aibă şi alt rol, în timp ce probele autorilor nu conţin impurităţi.

Datorită faptului că prin deshidratarea boemitului în condiţii hidrotermale rezultă direct corindon, G. Yamaguchi, H. Yanagida şi S. Soejima au studiat « *Solubilitatea şi viteza de dizolvare a corindonului în condiţii hidrotermale* ». Granule de corindon topit, de mărime uniformă, avînd o puritate de peste 99% şi cîntărind în medie 0,40 mg, au fost cîntărite şi introduse într-un reactor şi tratate cu o soluţie de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu şi încălzite în cuptor electric. Solubilitatea de echilibru pare să fie independentă de presiune. Raportul între echivalentul-gram de corindon dizolvat şi echivalentul-gram de hidroxid de sodiu în soluţie, în funcţie de temperatură $f(t)$, este:

$$\begin{cases} 2{,}46 \pm 0{,}09 \text{ la } 350^\circ\text{C} \\ 2{,}58 \pm 0{,}02 \text{ la } 400^\circ\text{C} \\ 2{,}70 \pm 0{,}05 \text{ la } 450^\circ\text{C} \\ 2{,}85 \pm 0{,}10 \text{ la } 500^\circ\text{C} \end{cases}$$

Viteza de dizolvare este proporţională cu suprafaţa cristalului de corindon şi echivalentul-gram total al hidroxidului de sodiu în soluţie.

Constanta de viteză este următoarea:

$$k(t) = \begin{cases} 0{,}024/\text{cm}^2.\text{h la } 400^\circ\text{C} \\ 0{,}056/\text{cm}^2.\text{h la } 450^\circ\text{C} \end{cases}$$

Din raportul constantelor de viteză la temperaturile de 400 şi 450°C s-a calculat energia de activare pentru procesul determinant de viteză; ea este de 3,8 kcal.

I. Omura determină în lucrarea « *Studiul descompunerii unimoleculare a ionilor excitaţi de olefine* » factorii de frecvenţă, constantele de viteză şi probabilităţile de descompunere din spectrele de masă ale olefinelor prin teoria de cvasiechilibru şi discută apoi, pe scurt, procesele de descompunere a olefinelor în comparaţie cu acelea ale parafinelor.

Constanta de viteză a ionului iniţial dintr-o serie omologă creşte cu sarcina ionului. Fragmente de ioni de aceeaşi formă, dar proveniţi din ioni iniţiali diferiţi, prezintă uneori constante de viteze diferite. Schema eliminării unei molecule de hidrogen în procesul de descompunere secundară a propanului este analogă cu aceea a propilenei; se pot presupune structurile ionice ale ionilor primari, $C_3H_7^+$ şi C_3H^+.

În cazul propilenei, energia de activare a reacţiei secundare (eliminarea unei molecule de hidrogen) este mai mică decît de două ori energia de activare pentru reacţia primară (eliminarea unui atom de hidrogen), pe cînd în cazul propanului, energia de activare pentru reacţia secundară este mai mare decît de două ori energia de activare pentru reacţia primară. Aceste rezultate interesante par a fi foarte importante pentru studiul disociaţiei acestor ioni moleculari.

Din domeniul fotoizomerizării, S. Yamashita, H. Ono şi O. Toyama publică un interesant studiu despre «*Fotoizomerizarea cis-trans a azobenzenului*». Fotoizomerizarea într-o soluţie de *n*-hexan a fost studiată în regiunile de lungimi de

undă de absorbție $n-\pi^*$ și $\pi-\pi^*$. S-a stabilit că viteza de izomerizare este totdeauna proporțională cu produsul dintre intensitatea luminii incidente și concentrația n *cis* și *trans*-azobenzen, ceea ce arată că viteza de izomerizare este proporțională cu aceea a absorbției de lumină. Randamentele cuantice ale izomerizării sînt independente de temperatură, cu excepția conversiei *trans* → *cis* cauzată de absorbția $n-\pi^*$ a cărei randament cuantic este în slabă măsură dependent de temperatură. Suma randamentelor cuantice pentru conversiile *cis* → *trans* și *trans* → *cis*, cauzate de absorbția $n-\pi^*$, este aproximativă egală cu unitatea, în timp ce suma obținută cu absorbția $\pi-\pi^*$ este mai mică decît unu. Se discută mecanismul fotoizomerizării cu referire la aceste rezultate.

Un studiu cu caracter de geochimie este publicat de către Masami Ichikuni, anume «*Acțiunea ionilor de fier trivalent asupra calcopiritei*».

Într-o lucrare anterioară autorul semnala descompunerea calcopiritei în soluție de către oxigenul liber. În lucrarea de față a observat că descompunerile oxidante ale mineralelor sulfurice pot fi provocate mai ales de către oxigen și ionii din fier trivalent. Sub acțiunea acestora, calcopirita eliberează mai întîi mai mult fier decît cupru, ceea ce duce la o îmbogățire în cupru în stratul exterior al mineralului. Acest strat este atacat la rîndul său de către Fe^{3+}, așa încît descompunerea se produce conform reacției:

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S.$$

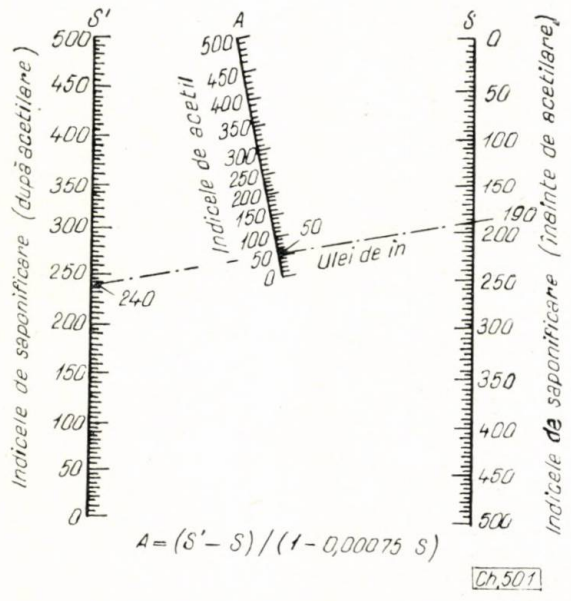
Analiza rezultatelor experimentale arată că raportul vitezei de formare a ionilor $d(Cu^{2+})/d(Fe^{2+})$ variază cu timpul de reacție.

Pentru calcopirita asociată cu pirită, acțiunea acelorași ioni nu mai favorizează dizolvarea selectivă. Acțiunea oxigenului accelerează dizolvarea calcopiritei, în mediu acid, dacă este asociată cu pirita.

Autorul conchide că ionii de fier trivalent reacționează asupra sulfurilor mixte într-un mod puțin selectiv în comparație cu oxigenul.

Volumul Buletinului Societății de Chimie din Japonia conține și de data aceasta un număr foarte mare de articole și note originale, deosebit de interesante, ca de exemplu lucrarea lui M. S. Bhadraver despre «*Studii fizico-chimice asupra compoziției arseniților complecși ai metalelor* (I)» și anume «*Studii conductometrice și termometrice asupra compoziției complecșilor de arsenit de cupru* (verdele lui Scheele); lucrarea lui K. Amaya: «*Termodinamica statistică a soluțiilor substanțelor optic-active* (III)» și anume «*Influența substanțelor optic-active asupra echilibrului între izomerii d- și l- optici interconvertibili*»; lucrarea lui H. Suzuki: «*Relații între spectrele de absorbție electronice și configurațiile spațiale ale sistemelor conjugate* (XIII)» și anume «*Sistemele fenil-carbonil*» și «*Vinil-carbonil*»; lucrarea lui N. Tanaka, K. Ebata, T. Takahari și T. Kumagai: «*Studii polarografice și cromopotențiometrice asupra reacției de disociere a complecșilor de nitrilotriacetocadmatului* (II)»; lucrarea lui T. Nozaki: «*Sinteza și purificarea quinquifenilului pentru scintilator*»; lucrarea lui M. Masaka și M. Ohta: «*Prepararea și caracterizarea 2-brom-2-nitroalchilaminelor*»; lucrarea lui R. Oda, S. Takashima și M. Okano: «*Noi reacții de adiții. IV. Adiția bazelor Schilf la dicetene*». De asemenea trebuie menționate dintre scurtele comunicări: K. Kondo, Y. Kondo, T. Takemoto și T. Ikenouc: «*Spectrele de rezonanță magnetică a grupelor izopropenil*»; N. Tokura și T. Kawahara: «*Polimerizarea în bioxid de sulf lichid inițiată de alchil sau clorură de alchil*».

Nomograma Patton a ecuației André-Cook pentru indicele de acetil la grăsimi și ceruri



Indicele de acetil este utilizat exclusiv la grăsimi, uleiuri și ceruri și reprezintă miligrame KOH necesare pentru neutralizarea acidului acetic obținut prin saponificarea unui gram de grăsime sau ceară acetilată.

Formulele de calcul care stau la baza construirii nomogramei sînt ecuația lui André, indicele de acetilare $A = S' - S\left(1 + \frac{\lambda S}{1 - \lambda S}\right)$ și simplificarea acestei formule prin Cook cu indicele de acetilare $A = \frac{S' - S}{1{,}000 - 0{,}00075 \times S}$, în care $\lambda = 0{,}75$ este relația stoechiometrică care exprimă creșterea greutății moleculare a probei în urma înlocuirii hidrogenului cu acetil.

Exemplu de calcul: un ulei de in cu indicele de saponificare înaintea acetilării $S = 190$ și cu indicele de saponificare după acetilare $S' = 240$ are un indice de acetilare $A = 50$, care se găsește în nomogramă prin unirea valorilor 190 pe scala S și 240 pe scala S', cu o rază a cărei intersecție pe scala A dă rezultatul căutat în punctul $A = 50$.

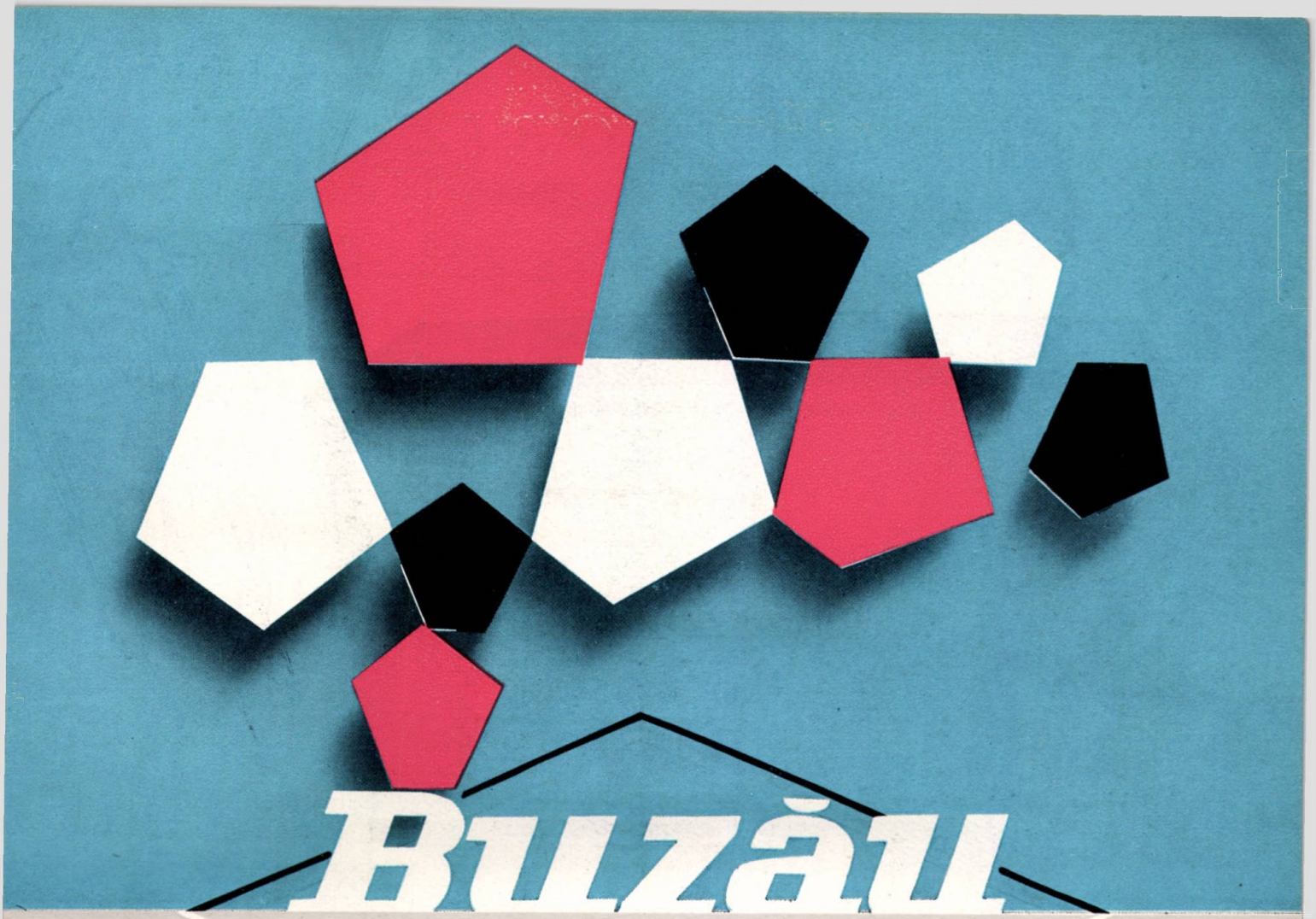
Bibliografie

1. * * * British Standards, Inst. B. S. 84, London, 1950.
2. * * * Ass. of Agr. Chim., Official Tentative Methods 7th ed. 1950.
3. Patton, T. C. În: J. Am. Oil Chem. Soc. 24, 1947, p. 158.
4. André, E. În: Comptes-rendus 172, 1921, p. 984.
5. Cook, L. W. În: J. Am. Chem. Soc. 44, 1922, p. 382.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 13.52.23 — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică nr. 4 Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

MŰSZAKI KÖNYVDOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



Buzău

FABRICA DE MASE PLASTICE

FABRICĂ ÎN MOD CURENT:

I. MATERIALE DE PROTECȚIE

MĂȘTI CONTRA GAZELOR TOXICE INDUSTRIALE ● MĂȘTI IZOLANTE ● MĂȘTI CONTRA PRAFULUI INDUSTRIAL ● MĂȘTI PENTRU SUDORI ● CĂȘTI DE PROTECȚIE PENTRU MINERI, SILVICULTORI, MOTOCICLIȘTI

II. PRODUSE DIN CAUCIUC

ANVELOPE AUTO REȘAPATE ● GARNITURI DIFERITE PENTRU AUTOVEHICULE ● GARNITURI PENTRU APARATE INDUSTRIALE REZISTENTE LA ULEIURI ȘI PRODUSE PETROLIERE

III. SPUME MOI ȘI DURE DIN POLICLORURĂ DE VINIL PENTRU

IZOLAȚII FONICE ȘI TERMICE ● TAPIȚERIE ● FLOTORI PENTRU INDUSTRIA PESCUITULUI ETC.

IV. PIESE DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE (BACHELITĂ ȘI AMINOPLAST) PENTRU

INDUSTRIA CONSTRUCTOARE DE MAȘINI ● INDUSTRIA ELECTROTEHNICĂ ● INDUSTRIA TEXTILĂ ● ARMĂTURI SANITARE

V. AMBALAJE

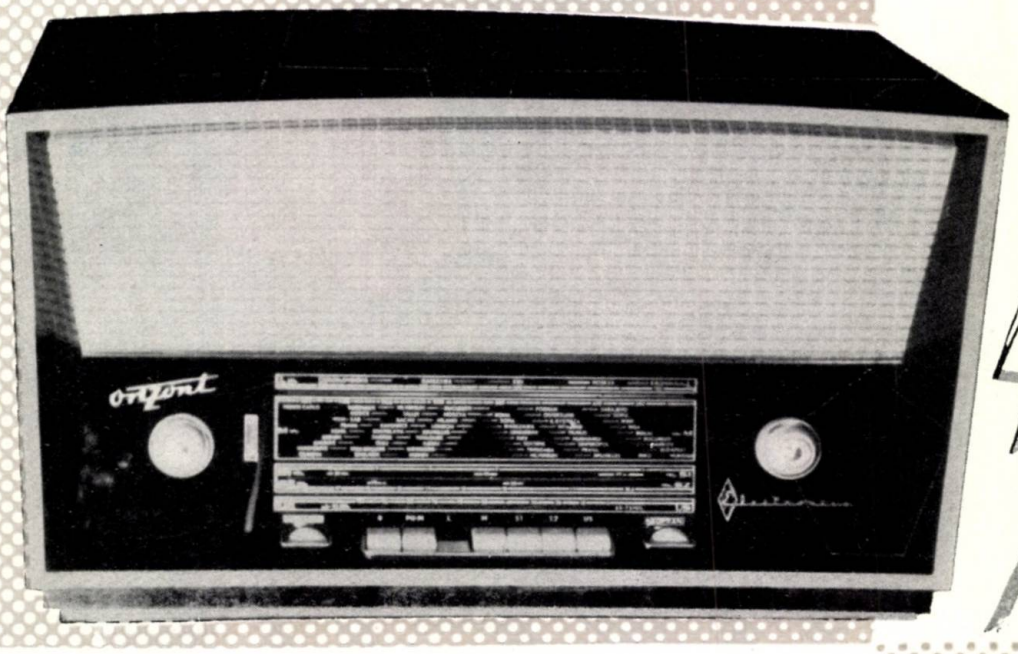
A. DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE PENTRU MEDICAMENTE, PRODUSE CHIMICE, PRODUSE ALIMENTARE ● *B.* DIN MATERIALE PLASTICE TERMOPLASTE (PCV. ÎN DIFERITE CULORI) PENTRU PRODUSE ALIMENTARE, ZAHAROASE, LACTATE, ETC.

RADIORECEPTORUL

ORIZONT

PRODUS DE UZINELE

Electronica

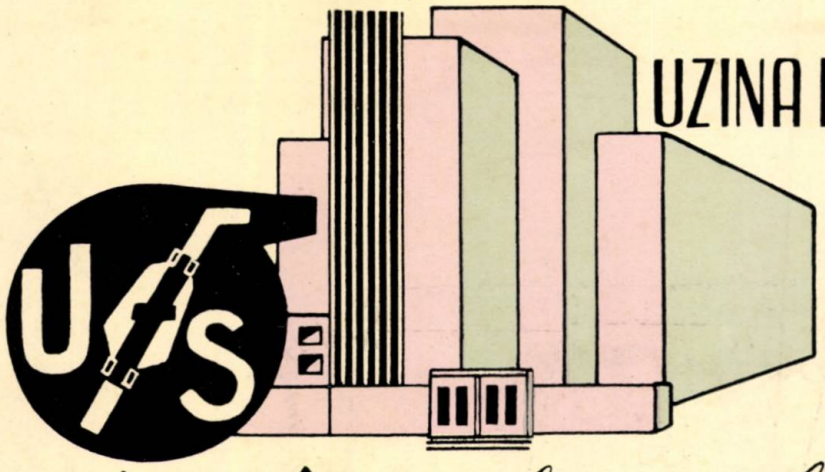


VĂ OFERĂ O AUDIȚIE PLĂCUTĂ
CU PERFORMANȚE SUPERIOARE
ÎNTR-O PREZENTARE
MODERNĂ ȘI ELEGANTĂ

- 5+2 tuburi electronice
- 5 game de unde
- claviatură cu 7 clape
- indicator optic de acord
- reglaje separate de ton

OTC

Relon



UZINA DE FIBRE SINTETICE

SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI,
LENJERIE ȘI ȚESĂTURI PENTRU
ROCHII, BLUZE, MANTALE DE PLOAIE, CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC
PENTRU
STOFE DE HAINE ȘI DE MOBILĂ, PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE
PENTRU
BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
FULARE, MĂNUȘI, ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE
PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII,
BLUZE, PULOVERE UȘOARE,
COSTUME DE SPORT,
HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE,
FILTRE INDUSTRIALE, BENZI DE TRANSPORT, FOI DE CORT, FURTUNURI, PRELATE, AȚĂ DE CIZMARIE
etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII PENTRU FURTUNURI, BENZI DE TRANSPORT, CURELE TRAPEZOIDALE
etc.

PLASE, SITE, BUREȚI DE BUCĂTĂRIE

Corzi în bobine

Corzi tăiate (perii)

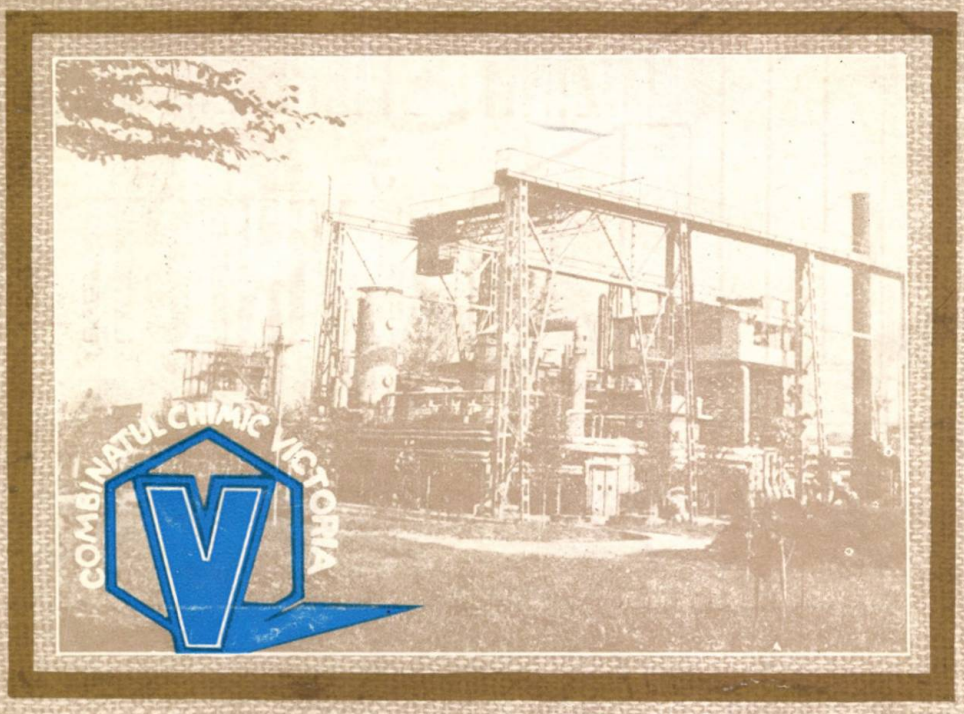
DIVERSE

PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE, PERIUȚE DE DINȚI etc.

CORZI DE PESCUIT

Granule plastic

ROȚI DINȚATE,
SERINGI MEDICALE, ARTICOLE ELECTROTEHNICE
ȘI DE UZ CASNIC etc.



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ:

Amoniac și produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic și de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic și fotografic • Rășini ureo- și melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Nitroceluloză pentru industria de lacuri • Ampora — izolant termic și fonic • Victoria CS-1 — schimbători de ioni pentru dedurizarea apei • Sulfat de hidrazină și hidrat de hidrazină • Ditolilmetan — agent transportor de căldură • Oxigen.

REVISTA DE CHIMIE

București,
mai 1963,
vol. 14, p. 251 – 314

E. 11446

5

COLOROM

CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

S. I. VOLFKOVICI 251—259 Probleme actuale ale chimizării agriculturii

S. BENARI şi A. VELNICERIU 260—265 Amestecuri de îngrăşăminte şi substanţe fitofarmaceutice

M. ESAYAN 266—273 Rectificarea amestecurilor lichide parţial miscibile

E. PALTIN şi M. WEINBERG 274—282 Epoxidarea compuşilor olefinici. Contribuţii la sinteza epoximonoesterilor alifatici şi a trigliceridelor epoxidate

E. STECKL 283—284 Acţiunea de combatere a coroziunii în cadrul Combinatului chimico-metalurgic — Baia Mare

LABORATOR

GH. VĂSARU 285—289 Metode de separare a izotopilor stabili. II. Metode bazate pe procese reversibile

FL. BUNUŞ, M. POPESCU şi S. STANCIU 290—292 Metodă pentru determinarea wolframului în oţeluri cu ajutorul izotopilor radioactivi

CRONICĂ

293—295

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

L. I. CIPLEA 296—298 Noi posibilităţi de accelerare a reacţiilor chimice în cîmpuri ionizante

* * * 299—301 Progrese recente în chimia fibrelor poliamidice

SCURTE COMUNICĂRI

H. W. UNTERMAN 301—302 O reacţie caracteristică pentru identificarea lactobionatului de eritromicină

R. VASILIEV, J. FRUCHTER şi M. JECU 302 Dozarea piperidinei în mediu neapos

I. NIEDERKORN şi A. WOHL 302—303 Dozarea triclorsilanului într-o soluţie care nu conţine alţi compuşi cu legături ≡SiH

R. VASILIEV, J. FRUCHTER şi M. JECU 303 Dozarea ciclohexilaminei în mediu neapos

STANDARDE

304

PROTECŢIA MUNCII

305

BREVETE

305

DOCUMENTARE

306—308

INFORMAŢII ECONOMICE

309

RECENZII

310—314

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice — Oneşti.

For the setting up of Chemical and Petrochemical Factories

- secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
- draws up any designs required;
- ensures the prompt delivery of high quality equipment.

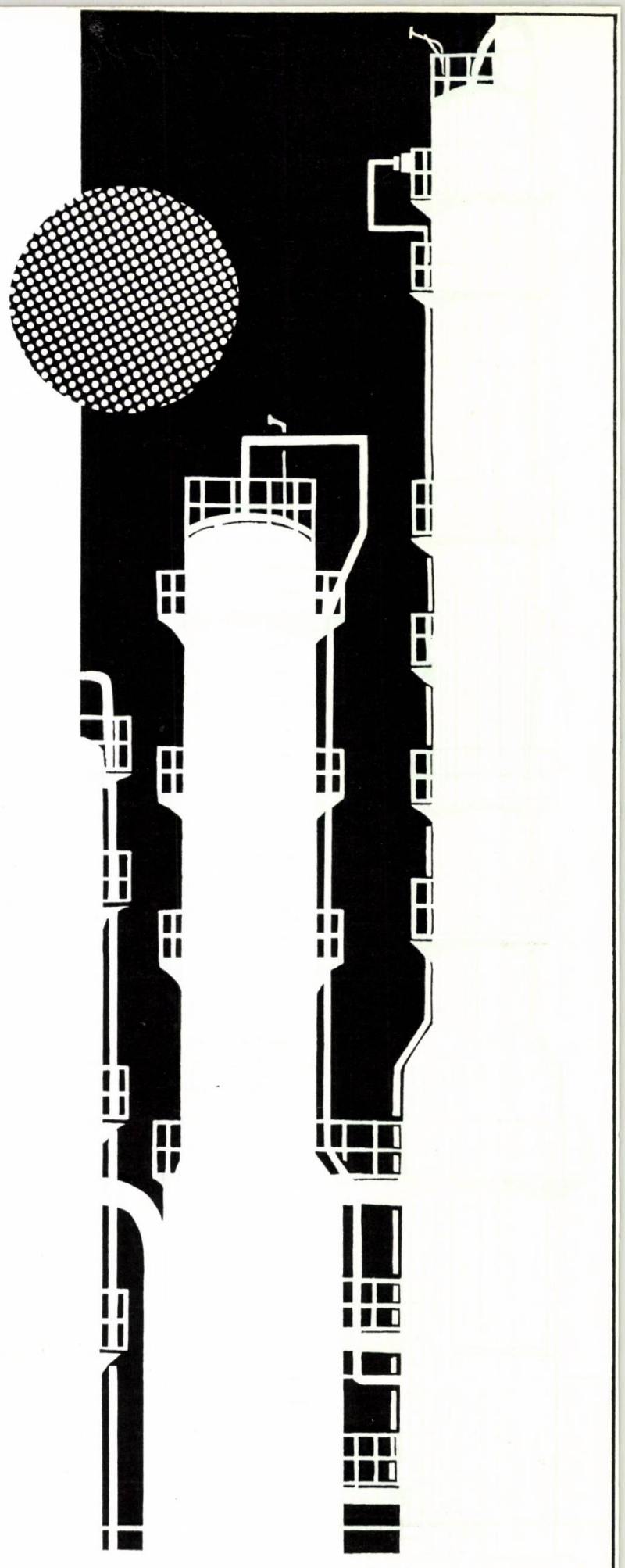
Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

Pour la construction de FABRIQUES CHIMIQUES et PÉTROCHIMIQUES

- grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
- élabore les projets nécessaires;
- assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

Bucharest
RUMANIA
2, Gabriel Péri Street
Telex: 224 • Telephone: 116



FOREIGN TRADE STATE COMPANY
INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST
ROMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC

E 1нн6

С. И. Вольфкович: **Современные вопросы химизации сельского хозяйства.**

Статья посвящена основным вопросам химизации сельского хозяйства в Советском Союзе в свете новейших достижений в области исследования и производства минеральных удобрений, химических средств для защиты растений и химических препаратов для животноводства.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 251
Д.К. 631.8:632.9

С. Бенари и А. Велничериу, **Смеси удобрений и пестицидов веществ.**

В статье освещается нынешнее положение в области производства и применения смесей состоящих из удобрений и пестицидов. Указываются основные типы применяемых смесей, а также критерии лежащие в основе их получения и применения. Далее подчеркиваются результаты получаемые при применении смесей удобрений с инсектицидами фунгицидами и гербицидами.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 260
Д.К. 631.895:632—95

М. Есайан, **Ректификация частично смешивающихся жидких смесей.**

В работе рассматривается ректификация частично смешивающихся жидких смесей. Анализируются смеси эутектического типа, для которых классическая схема разделения, описанного в литературе дополняется расчетным методом на диаграмме Мак Кабе-Тиле, а также смеси неэутектического типа, для которых дается соответствующая схема и оригинальный метод расчета.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 266
Д.К.66.048.4:542.48

Е. Палтин и М. Вайнберг, **Эпоксидирование олефиновых соединений. К вопросу синтеза алифатических эпоксимоноэфиров и эпоксидированных триглицеридов.**

Новейший способ введения эпоксигрупп в ненасыщенные соединения состоит в эпоксидировании органическими кислотами типа надуксусной, надмуравьиной и надбензойной кислот. Методы приготовления используют перкислоты, приготовленные заранее или производимые непосредственно в курсе синтеза.

В представленной работе рассматриваются параметры эпоксидирования на специфических видах румынского сырья. Исследование направлено на применение ионнообменных смол в качестве катализаторов реакции, причем

Содержание

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, Современные вопросы химизации сельского хозяйства .. 251
С. БЕНАРИ и А. ВЕЛНИЧЕРИУ, Смеси удобрений и цестицидов веществ .. 260
М. ЕСАЙАН, Ректификация частично смешивающихся жидких смесей 266
Е. ПАЛТИН и М. ВАЙНБЕРГ, Эпоксидирование олефиновых соединений. К вопросу синтеза алифатических эпоксимоноэфиров и эпоксидированных триглицеридов 274
Е. ШТЕКЛЬ, Некоторые аспекты борьбы с коррозией на химико-металлургическом комбинате в Байя Маре 283

ЛАБОРАТОРИЯ

Г. ВЭСАРУ, Методы отделения устойчивых изотопов. II. Методы основанные на обратимых процессах 285
Ф. БУНУШ, М. ПОПЕСКУ и С. СТАНЧУ, Метод определения вольфрама в сталях с помощью радиоактивных изотопов 290
ХРОНИКА 293

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Л. И. ЧИПЛЯ, Новые возможности ускорения химических реакций в ионизирующих полях 296

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Х. В. УНТЕРМАН, Характерная реакция идентификации лактобионата эритромицина 301
Р. ВАСИЛЬЕВ, Ж. ФРУХТЕР и М. ЖЕКУ, Определение пиперидина в неводной среде 302
И. НИДЕРКОРН и А. ВОЛЬ, Определение трихлорсилана в растворе несодержащем другие соединения со связями ≡ SiH 302
Р. ВАСИЛЬЕВ, Ж. ФРУХТЕР, М. ЖЕКУ, Определение циклогексиламина в неводной среде 303
ОХРАНА ТРУДА 305
ДОКУМЕНТАЦИЯ 306
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 309
РЕЦЕНЗИИ 310

Редакция нашего журнала может обеспечить по требованию, бесплатно, высылку более подробных резюме статей, а полные переводы — за соответствующую оплату.

изучается кинетика реакции на кислых катализаторах и катионообменных смолах.

Убедительные результаты доказывают сравнительное снижение продолжительности реакции, существенное сокращение нежелаемых побочных реакций, в зависимости от катализатора и различных молярных соотношений между вступающими в реакцию веществами (олефиновое соединение, органическая кислота, перекись водорода, растворитель, катализатор).

Настоящее исследование имеет весьма важное значение для развития производства эпоксидированных соединений в Румынии.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 274
Д.К. 678.744:678.66

Е. Штеклъ, **Некоторые аспекты борьбы с коррозией на химико-металлургическом комбинате в Байя Маре.**

Работы по предупреждению коррозии развивались в следующих направлениях: организация наблюдения за разрушениями возникающими на оборудовании подвергающемуся коррозионному действию; замена металлических трубопроводов полихлорвиниловыми трубами и определение условий использования и устойчивости к коррозии различных металлов и сплавов.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 283
Д.К. 620.193:620.197

Г. Вэсару, **Методы разделения устойчивых изотопов II. Методы основанные на обратимых процессах.**

Описываются методы отделения устойчивых изотопов, основанные на обратимых процессах: дистилляция, изотопный обмен и центрифугирование. Для каждого метода в отдельности уточняется коэффициент разделения; даются сведения относительно возможностей применения описанных методов.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 285
Д.К. 620.193:620.197

Ф. Бунуш, М. Попеску и С. Станчу, **Метод определения вольфрама в сталях с помощью радиоактивных изотопов.**

Метод определения с помощью ретродиффузии β-излучений является весьма быстрым способом (около 15 мин.). Он основан на построении эталонной диаграммы с использованием образцов с известным содержанием вольфрама, на которой затем в зависимости от активности в импульсах в минуту, интерполируется неизвестное содержание определяемого образца.

Метод имеет экономическое значение, поскольку его можно применить при непосредственном корректировании загрузки стали, благодаря чему избегается брак или снижение качества стали из-за запоздания коррективирования, связанное с несвоевременным проведением анализа.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 290
Д.К. 546.78:669.27:545.86

Л. И. Чипля, **Новые возможности ускорения химических реакций в ионизирующих полях.**

Описываются новые возможности повышения выходов химических реакций, вызываемых с помощью ионизирующих излучений. Сущность метода состоит в ускорении электронов и ионов, производимых в результате ионизирующего действия ядерных излучений в различных электрических или магнитных полях.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 296
Д.К. 541.139.15

Х. В. Унтерман, **Характерная реакция идентификации лактобионата эритромицина.**

В настоящей работе разработана цветная которая может быть использована для количественного определения лактобионата эритромицина.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 301
Д.К. 615.779.935:545.81

Р. Васильев, Ж. Фрухтер и М. Жеку, **Определение пиперидина в безводной среде.**

Авторами разработан новый метод определения пиперидина в безводной среде, с использованием в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты, а в качестве реагента для титрования — раствора надхлорной кислоты 0,10 *н* в диоксане с индикатором метанилом желтым. Метод был проверен потенциометрически.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 302
Д.К. 547.822.3:545.37

И. Нидеркорн и А. Воль, **Определение трихлорсилана в растворе несодержащем другие соединения со связями $\equiv$ SiH.**

Описывается метод определения трихлорсилана в смеси с четыреххлористым кремнием, посредством выделения водорода, содержащегося в трихлорсилане, с раствором гидрата натрия. Указывается необходимая аппаратура.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 302
Д.К. 546.284.287

Р. Васильев, Ж. Фрухтер и М. Жеку, **Определение циклогексиламина в безводной среде.**

Авторы разработали способ определения циклогексиламина в среде хлороформа, используя в качестве реагента для титрования надхлорную кислоту в диоксане, а в качестве индикатора — тимол синий.

Полученные результаты равны $99{,}78 \pm 0{,}084\%$.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 303
Д.К. 547.592.1

S. I. Volfkovici: **Some actual problems of agricultural chemistry.**

The main problems of agricultural chemistry in the Soviet Union are discussed in the light of the latest achievements obtained in studying and producing mineral fertilizers, chemical products for plant protection and zootechnical chemical products.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 251
D.C. 631.82:632.9

S. Benari and A. Velniceriu: **Mixtures of fertilizers and phytopharmaceutical substances.**

The paper presents the actual stage in obtaining and using several mixtures consisting of fertilizers and phytopharmaceutical substances. The main types of mixtures employed as well as the basic criteria for their obtention and use are described. The effects are also emphasized of the mixed utilization of fertilizers and insecticides, fungicides and herbicides.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 260
D.C. 631.895:632—95

M. Esayan: **The rectification of partially miscible liquid mixtures.**

The author studies the partially miscible liquid mixtures. He firstly analyses the eutectic-type mixtures, adding a calculus method based on the Mc Cabe-Thiele diagram to the classical separation method described in the literature.

The mixtures of the noneutectic type are then discussed and an original scheme and calculus method given in this connection.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 266
D.C. 66.04.84:542.48

E. Paltin and M. Weinberg: **The epoxidation of olefinic compounds. A contribution to the synthesis of aliphatic epoximonoesters and epoxidated triglycerides.**

Epoxidation with organic peracids of the peracetic, performic and perbenzoic type represents the newest method of introducing the epoxi groups into nonsaturated compounds.

The preparation methods involve the use of peracids preformed or obtained «in situ» during the synthesis.

The paper comprises the study of epoxidation parameters for different raw materials peculiar to our country. The research work is based on the use of ion

Contents

S. I. VOLFKOVICI, Some actual problems of agricultural chemistry 251
S. BENARI and A. VELNICERIU, Mixtures of fertilizers and phytopharmaceutical substances 260
M. ESAYAN, The rectification of partially miscible liquid mixtures 266
E. PALTIN and M. WEINBERG, The epoxidation of olefinic compounds. A contribution to the synthesis of aliphatic epoximonoesters and epoxidated triglycerides 274
E. STECKL, Some aspects of corrosion control within the framework of the Baia-Mare Chemical-Metallurgical Combinate 283

LABORATORY

GH. VĂSARU, Some methods of separating the stable isotopes. II. Methods based on reversible processes 285
FL. BUNUȘ, M. POPESCU and S. STANCIU, A method for wolfram determination in steels by means of radioactive isotopes 290
CHRONICLE 293

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

L. I. CIPLEA, New possibilities of accelerating the chemical reactions in ionising fields 296

BRIEF REPORTS

H. W. UNTERMAN, A characteristic reaction for the identification of erythromycine lactobionate 301
R. VASILIEV, J. FRUCHTER and M. JECU, The determination of piperidine in nonaqueous medium 302
I. NIEDERKORN and A. WOHL, The determination of trichlorosilane in a solution containing no other compounds with ≡ SiH bonds 302
R. VASILIEV, J. FRUCHTER and M. JECU, The determination of cyclohexylamine in nonaqueous medium 303
LABOUR PROTECTION 305
DOCUMENTATION 306
ECONOMIC NEWS 309
REVIEWS 310

Larger summaries are available free of charge and complete translations on payment of a fee.

exchanging resins as catalysers of the reaction and studies the reaction kinetics on acid catalysts and cationic resins.

The reliable results obtained demonstrate a reduction of the reaction time and a marked diminution of unwanted secondary reactions as a function of catalysers and dissimilar molar ratios between reactants (olefinic compound, organic acid, perhydrol, solvent, catalyst).

The present study is outstandingly important for the development of epoxidated compounds in the R.P.R.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 274
D.C. 678.744:678.66

E. Steckl: **Some aspects of corrosion control within the framework of the Baia-Mare Chemical-Metallurgical Combinate.**

The main objects of the corrosion control action carried out within the framework of the Combinate were to organise the detection of degradation undergone by the equipment, to replace the metallic conduits by PVC ones, to determine the utilization conditions and corrosion resistance of different metals and alloys.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 283
D.C. 620.193:620.197

Gh. Văsaru: **Some methods of separating the stable isotopes. II. Methods based on reversible processes.**

A description is given of different methods of separating the stable isotopes based on reversible processes (distillation, isotopic exchange, centrifugation). The separation coefficient is being defined for each case emphasizing the possibilities of applying the methods described and their practical uses.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 285
D.C. 620.193:620.197

Fl. Bunuş, M. Popescu and S. Stanciu: **A method for wolfram determination in steels by means of radioactive isotopes.**

The determination method based on the retrodiffusion of β-radiations is a very rapid method (about 15 min). It is based on the tracing of a standard diagram by means of several samples with a known wolfram content. The unknown content of the sample to be determined is then interpolated on this diagram as a function of per-minute impulses.

The method is economically important as it may be applied during the correction of steel charges, thus avoiding refused or low-quality products which are generally obtained from delaged corrections due to untimely knowledge of analysis.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 290
D.C. 546.78:669.27:545.86

L. I. Ciplea: **New possibilities of accelerating the chemical reactions in ionising fields.**

The author emphasized a new possibility of raising the efficiency of chemical reactions initiated by means of ionising radiations. The principle of the method consists of accelerating — in variable electric or magnetic fields — the electrons and ions produced by the ionising action of nuclear radiations.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 296
D.C. 241.139.15

H. W. Unterman: **A characteristic reaction for the identification of erythromycine lactobionate.**

A paper establishes a colour reaction which may be used for the quantitative determination of erythromycine lactobinate.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 301
D.C. 615.779.935.545.81

R. Vasiliev, J. Fruchter and M. Jecu: **The determination of piperidine in nonaqueous medium.**

The authors worked out a new method for the determination of piperidine in nonaqueous medium by using the glacial acetic acid as a solvent and a 0,10 *n* solution of perchloric acid in dioxane at yellow methanyl indicator as a titration reactant. The method has been potentiometrically checked.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 302
D.C. 547.822.3:545.37

I. Niederkorn and A. Wohl: **The determination of trichlorosilane in a solution containing no other compounds with ≡SiH bonds.**

The paper describes a method of determining the trichlorosilane mixed with silicium tetrachloride by relieving the hydrogen contained in trichlorosilane with sodium hydroxide solution. Some information is given concerning the apparatus used.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 302
D.C. 546.284.287

R. Vasiliev, J. Fruchter and M. Jecu: **The determination of cyclohexylamine in nonaqueous medium.**

The authors worked out the determination of cyclohexylamine in chloroform medium using perchloric acid in dioxane as a titration reactant and thymol blue as an indicator. The results obtained are $99{,}78 \pm 0{,}084\%$.

Rev. Chim. **14**, 5, p. 303
D.C. 547.563.1

S. I. VOLFKOVICI, Problèmes actuels de l'utilisation de la chimie dans l'agriculture 251
S. BENARI et A. VELNICERIU, Mélanges d'engrais et de substances phyto-pharmaceutiques.... 260
M. ESAYAN, Rectification des mélanges liquides partiellment miscibles..... 266
E. PALTIN et M. WEINBERG, Epoxydation des composés oléfiniques. Contribution à la synthèse des epoxymonoœsters aliphatiques et des triglycérides epoxydées..... 274
E. STECKL, Quelques aspects de la lutte contre la corrosion au Combinat chimico-métallurgique de Baia-Mare 283

LABORATOIRE

GH. VĂSARU, Méthodes de séparation des isotopes stables. II. Les méthodes basées sur des procédés reversibles..... 285
FL. BUNUȘ, M. POPESCU et S. STANCIU, Méthode de determination du tungstène dans les aciers à l'aide d'isotopes radioactifs 290

CHRONIQUE 293

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

L. I. CIPLEA, Nouvelles possibilités dans l'accélération des réactions chimiques en champs ionisants 296

BRÈVES COMMUNICATIONS

H. W. UNTERMAN, Une réaction caractéristique pour identifier le lactiobionate d'érythromycine 301
R. VASILIEV, J. FRUCHTER et M. JECU, Dosage de la pipéridine en milieu non aqueux..... 302
I. NIEDERKORN et A. WOHL, Dosage du trichlorsilane dans une solution qui ne contient pas d'autres composés à liaison ≡ SiH..... 302
R. VASILIEV, J. FRUCHTER et M. JECU, Dosage de la cyclohexylamine en milieu non aqueux 303

PROTECTION DU TRAVAIL..... 305

DOCUMENTATION 306

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES..... 309

BIBLIOGRAPHIE 310

Sommaire

La rédaction peut envoyer gratuitement sur demande de plus amples sommaires des articles ou contre paiement des traductions complètes.

S. I. VOLFKOVICI, Aktuelle Fragen der Chemisierung der Landwirtschaft..... 251
S. BENARI und A. VELNICERIU, Mischpräparate auf Basis von Düngemitteln und Schädlingsbekämpfungsmitteln 260
M. ESAYAN, Die Rektifizierung von flüssigen, teilweise mischbaren Gemischen..... 266
E. PALTIN und M. WEINBERG, Die Epoxydierung von Olefinverbindungen. Beiträge zur Synthese von aliphatischen Epoxymonoester und von epoxydierten Triglyceriden..... 274
E. STECKL, Einige Aspekte der Korrosionsbekämpfung im chemisch-metalurgischen Kombinat Baia-Mare 283

LABORATORIUM

GH. VĂSARU, Methoden zur Trennung von stabilen Isotopen. II. Methoden die sich auf reversible Prozesse gründen 285
FL. BUNUȘ, M. POPESCU und S. STANCIU, Methode zur Bestimmung von Wolfram in Stählen mit Hilfe von Radioisotopen 290
CHRONIK..... 293

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

L. I. CIPLEA, Neue Möglichkeiten zur Beschleunigung der chemischen Reaktionen in ionisierenden Feldern 296

KURZBERICHTE

H. W. UNTERMAN, Eine charakteristische Reaktion für den Nachweis von Erythromycinlactobionat 301
R. VASILIEV, J. FRUCHTER und M. JECU, Die Bestimmung von Piperidin in wasserfreiem Medium 302
I. NIEDERKORN und A. WOHL, Die Bestimmung von Trichlorsilan in einer Lösung die keine anderen Verbindungen mit ≡ SiH-Bindungen enthält 302
R. VASILIEV, J. FRUCHTER und M. JECU, Die Bestimmung von Cyclohexylamin in wasserfreiem Medium 303
ARBEITSSCHUTZ 305
DOKUMENTIERUNG..... 306
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 309
BUCHBESPRECHUNGEN 310

Inhalt

Die Redaktion der Zeitschrift kann auf Wunsch unentgeltlich ausführlichere Inhaltsangaben oder gegen eine entsprechende Gebühr vollkommene Uebersetzungen liefern.

CHIMIMPORT
STATE ENTERPRISE
FOR FOREIGN TRADE
Bd. Republicii No. 10
Telex No. 215

P.O. Box 525
Telephone No.: 16.06.36
Telegraphic Address: „Chimimport" Bucharest

Sole exporters in Rumania for:

Inorganic Chemical products

Chloro-sodium products, calcium arbcide, sodium bichromate, carbon-black, sodium bicarbonate etc.

Organic chemical products

Formic acid, oxalic acid, aromatic hydrocarbides, phenol, intermediates for dyestuffs, solvents, organic dyestuffs, polyvinyl chloride, lacquers and paints, bleached reed pulp, synthetic rubber, reclaimed rubber, petroleum jelly and white oils, castor oil, synthetic detergents, chlorinated insecticides, essential oils etc.

Pharmaceutical substances and medicines
Chemical Reagents
Cosmeticals and perfumery

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Importers of:

various organic and inorganic chemical products, fertilizers, natural and synthetic rubber, auxiliaries for the textile, leather and rubber industries, pesticides, technical, animal and vegetable oils, pigments, natural and synthetic resins, cosmetics, organic dyestuffs, inks etc.

PROBLEME ACTUALE ALE CHIMIZĂRII AGRICULTURII*

S. I. Volfkovici

Ştiinţa despre natură, ca şi natura însăşi sînt indivizibile. De aceea, analizînd căile de pătrundere a chimiei în agricultură, ele nu trebuie privite în mod izolat, rupte de biologie, de fizică şi de alte ştiinţe naturale şi tehnice.

Chimia pătrunde în agricultură nu numai ca urmare a aplicării tot mai largi a producţiei chimice şi metodelor chimice de cercetare, ci şi datorită studiului aprofundat şi descoperirii esenţei şi regulilor de dezvoltare a organismelor şi acţiunii dirijate a omului asupra acestora. De aceea, în epoca noastră capătă o deosebită importanţă asemenea ştiinţe «hibride» limitrofe cu chimia, cum ar fi biochimia, agrochimia, biochimia microorganismelor, biologia moleculară, toxicologia, agrofizica, biogeochimia etc. În faţa acestor ştiinţe se pun problemele teoretice şi practice de cea mai mare importanţă ale studierii proceselor de rodire şi creştere a plantelor, animalelor şi microorganismelor, în scopul dirijării active a acestor procese.

Cuvîntul «chimizare» propus în anul 1924 de către D. N. Prianişnikov, prin analogie cu « mecanizare» şi « electrificare» s-a dovedit deosebit de indicat şi cuprinzător, el însemnînd orientarea largă spre dezvoltarea forţelor de producţie din agricultură. În anii următori, cuvîntul « chimizare» a fost tradus într-o serie de limbi, şi în prezent se utilizează în numeroase ţări. Dezvoltarea chimizării se poate compara cu suprafaţa unui triunghi, ale cărui laturi sînt ştiinţa, agricultura şi industria chimică.

Experienţa îndelungată de aplicare a îngrăşămintelor şi mijloacelor chimice de protecţie a plantelor şi animalelor, precum şi calculul eficacităţii lor economice au arătat că chimizarea constituie una dintre pîrghiile cele mai puternice de ridicare a nivelului agriculturii. Ea a căpătat un suport însemnat în Programul Partidului Comunist al Uniunii Sovietice, în care se arată: « . . . se va realiza chimizarea raţională şi multilaterală a agriculturii — pentru satisfacerea deplină a necesarului ei în îngrăşăminte minerale, mijloace chimice şi biologice de combatere a buruienilor, bolilor şi dăunătorilor plantelor şi animalelor».

În general, datorită îngrăşămintelor minerale şi irigaţiilor, cultura bumbacului din U.R.S.S. dă recoltele cele mai mari în comparaţie cu alte ţări. Datorită îngrăşămintelor minerale şi mijloacelor chimice de protecţie a plantelor, cultura sfeclei din U.R.S.S. a atins un înalt nivel al recoltelor. Dimpotrivă, producţia scăzută a unor culturi cerealiere se datoreşte incontestabil normelor încă scăzute de îngrăşăminte, care se încorporau pînă nu de mult în terenurile respective.

Datorită utilizării pesticidelor pentru combaterea acarienilor, rozătoarelor şi a altor dăunători, acţiunea pustiitoare a acestora, care ducea în unii ani la distrugerea completă a recoltelor de cereale în raioanele sudice, este de domeniul trecutului.

---

* Vestnik A.N. S.S.S.R., nr. 9, 1962, p. 30—48.

Conform calculelor orientative, efectuate la NIUIF, aplicarea celor 31 milioane tone de îngrăşăminte minerale, care, conform planului septenal, vor fi livrate agriculturii pînă în anul 1965, va permite obţinerea unui surplus de producţie în valoare de 7,3 miliarde ruble (conform actualelor preţuri de achiziţii). Valoarea producţiei agricole sovietice, salvată datorită utilizării insectofungicidelor, reprezintă, conform calculelor aproximative, 4—6 miliarde ruble pe an. Utilizarea ierbicidelor şi defolianţilor va trebui să dea în anul 1965 economii de circa un miliard ruble. Astfel, sporul de recoltă datorit mijloacelor chimice de bază se poate evalua, numai pentru ultimul an al septenalului, la circa 15 miliarde ruble.

Îngrăşămintele, furajele şi alte mijloace influenţează puternic şi calitatea producţiei agricole, mărind conţinutul de proteine, amidon, zahăr şi grăsimi în produsele vegetale, de grăsimi şi proteine în produsele animale, precum şi asupra

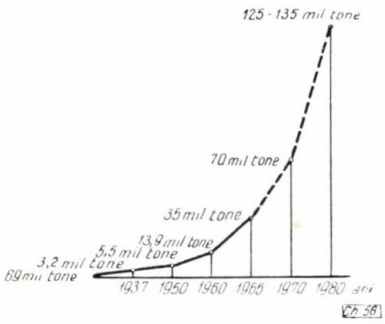


Fig. 1. Creşterea producţiei de îngrăşăminte minerale în U.R.S.S. (mil. tone). Prima cifră — 69 mii tone — se referă la anul 1913.

rezistenţei fibrelor de bumbac, in, lînă, piele etc. Ele măresc rezistenţa plantelor faţă de boli, secetă, frig şi alte condiţii nefavorabile de existenţă. Dintre avantajele mijloacelor chimice mai trebuie citate, de asemenea, viteza şi caracterul de masă al acţiunii lor, precum şi rolul mare în creşterea productivităţii muncii în agricultură.

Dimensiunile şi ritmul de chimizare a agriculturii, prevăzute în planul de perspectivă al dezvoltării economiei naţionale a U.R.S.S., sînt uriaşe.

În anul 1980, industria chimică sovietică va fabrica în unităţi convenţionale 125—135 milioane tone îngrăşăminte minerale, adică de nouă ori mai mult decît în prezent (fig. 1). Aceasta depăşeşte întreaga producţie mondială de îngrăşăminte minerale care reprezintă circa 120 milioane tone. Astfel producţia de îngrăşăminte va deveni comensurabilă cu producţia de fontă şi oţel.

Este prevăzută o creştere de circa 4,5 ori a producţiei de insectofungicide în anul 1965, faţă de cea actuală. Producţia de ierbicide va trebui să crească în 1965 de şapte ori, iar producţia de defolianţi — de circa 20 de ori. Producţia de furaje, agenţi de conservare şi preparate sanitare pentru zootehnie va creşte de zeci de ori.

Paralel se va lărgi considerabil sortimentul mijloacelor chimice.

În prezent, Uniunea Sovietică ocupă al doilea loc în Europa şi al treilea loc în lume în ceea ce priveşte volumul total de producţie al îngrăşămintelor. În ceea ce priveşte însă cantitatea de îngrăşăminte aplicată pe hectar de suprafaţă însămînţată, am rămas încă mult în urmă faţă de numeroase ţări înaintate. Rămîneri în urmă faţă de o serie de ţări se remarcă şi în domeniul producţiei de mijloace chimice pentru protecţia plantelor.

Industria noastră mai are încă un sortiment insuficient de îngrăşăminte minerale (18 tipuri) şi mijloace chimice de protecţie a plantelor şi animalelor (52 de tipuri). Se introduc lent procesele tehnologice moderne şi metodele agrochimice înaintate, elaborate de către institutele de cercetări şi proiectări. O serie de lipsuri există şi în domeniul deservirii agrochimice a colhozurilor şi sovhozurilor, precum şi al organizării experienţelor, al propagandei şi instructajului în domeniul chimizării agriculturii.

Partidul şi guvernul sovietic au luat măsuri pentru înlăturarea acestor serioase deficienţe şi dificultăţi. Cresc investiţiile pentru construcţia de noi întreprinderi, se intensifică construcţia de maşini şi aparatură chimică, se accelerează verificarea în instalaţii experimentale şi la scară industrială şi introducerea rapidă a noilor procese tehnologice.

În anii primelor cincinale, în ţara noastră s-a dus o campanie largă pentru chimizarea agriculturii. În această perioadă s-a creat o puternică industrie de îngrăşăminte minerale şi, ceva mai tîrziu, de pesticide. Geologii sovietici au descoperit zăcăminte de fosfaţi, săruri de potasiu, minerale cu sulf, bor, arsen şi alte minereuri agrochimice, ceea ce a permis ţării noastre să renunţe la importul de materii prime, să asigure integral necesarul industriei chimice indigene şi chiar să exporte o serie de tipuri de materii prime minerale. Dezvoltarea cocsochimiei, a electroenergeticii şi a construcţiei de maşini şi aparate chimice a asigurat crearea unei industrii de azot puternice. Concomitent s-a dezvoltat rapid industria sovietică de îngrăşăminte.

În realizarea saltului uriaş care a avut loc în U.R.S.S. în anii primelor cincinale în domeniul fabricării şi utilizării îngrăşămintelor minerale, un rol important l-au avut savanţii sovietici D. N. Prianişnikov, E. V. Briţke, Ia. V. Samoilov, A. E. Fersman, N. S. Kurnakov, A. V. Kazakov şi numeroşii lor discipoli şi colaboratori. Una dintre cauzele încetinirii ritmului de chimizare a agriculturii în ultimii ani a fost subaprecierea importanţei îngrăşămintelor minerale şi a altor mijloace chimice din partea unor lucrători ai organizaţiilor economice şi de planificare. Un rol apreciabil revine atitudinii negative a partizanilor sistemului de cultivare cu ierburi, faţă de chimizarea agriculturii. Indicaţiile şi hotărîrile C.C. al P.C.U.S. privind necesitatea trecerii la culturile prăşite şi la alte sisteme intensive de agricultură vor favoriza accelerarea ritmului de chimizare a agriculturii.

Uniunea Sovietică dispune în prezent de tot ce este necesar pentru puternica şi rapida chimizare a agriculturii în viitor. Care sînt deci sarcinile sale principale în etapa actuală ?

Îngrăşăminte

Pentru a rezolva rapid şi cît mai economic problema satisfacerii depline a necesarului agriculturii în îngrăşăminte, este necesar ca, în afară de accelerarea construcţiei de mari exploatări miniere, uzine, centrale electrice, întreprinderi de construcţii de maşini etc., să se rezolve o serie de probleme ştiinţifice şi tehnice. Aceasta se referă în primul rînd la baza de materii prime a industriei de îngrăşăminte. După cum se ştie, în ceea ce priveşte rezervele de minereuri fosfatice, de potasiu şi alte cîteva minereuri agronomice, Uniunea Sovietică ocupă unul dintre primele locuri din lume. Totuşi un număr mare de zăcăminte importante de materii prime de calitate superioară se găsesc la distanţe mari de regiunile consumatoare de îngrăşăminte minerale, iar alte raioane, ca de exemplu Siberia, Orientul Îndepărtat şi Caucazul, în prezent sînt aproape total neexplorate din punct de vedere geologic. Avînd în vedere creşterea uriaşă a producţiei de îngrăşăminte, prevăzută în planurile economice, sînt necesare mărirea apreciabilă a rezervelor de zăcăminte cunoscute, pregătite pentru exploatare, precum şi intensificarea exploatării şi îmbogăţirii minereurilor sărace. Aceasta se referă nu numai la fosfaţi şi săruri de potasiu, ci şi la materiile prime cu conţinut de microelemente (bor, cupru, molibden, cobalt etc.).

În acest sens se poate menţiona dezvoltarea extrem de lentă a proceselor de exploatare, îmbogăţire şi măcinare a fosforitelor, care pot fi utilizate în majoritatea lor cu eficacitate ridicată pe soluri acide, şi alte cîteva tipuri de soluri, fără o prelucrare chimică suplimentară.

Ca urmare a utilizării gazului metan ca sursă de hidrogen şi a valorificării unei părţi din gazele de rafinărie din industria petrolului, s-a lărgit considerabil baza de materii prime a sintezei amoniacului şi a scăzut cu 30—40% preţul lui de cost. Scad considerabil investiţiile pentru construcţia uzinelor de îngrăşăminte minerale. Accelerarea şi ieftinirea construcţiei acestor uzine sînt favorizate de trecerea la producţie a unei părţi din îngrăşămintele cu azot sub formă de amoniac lichid, soluţie apoasă de amoniac şi amoniacaţi.

Pentru accelerarea construcţiei marilor uzine producătoare de îngrăşăminte, este necesară dezvoltarea apreciabilă a construcţiei de utilaj şi aparatură chimică, care să asigure mecanizarea şi automatizarea complexă a întreprinderilor.

Lărgirea sortimentului de îngrăşăminte este strîns legată de cerinţele crescînde ale agrochimiei, al cărei progres depinde, în mod direct, de progresul ştiinţei şi al metodicii de cercetare.

Utilizarea izotopilor radioactivi şi stabili ai fosforului, azotului, carbonului şi altor elemente a adus după sine modificări esenţiale într-o serie de concepţii privind nutriţia, deplasarea, metabolismul şi alte procese biochimice în organismele vegetale şi (în măsură mai mică) în organismele animale, precum şi în soluri. Cercetările iniţiate la NIUIF, Institutul de pedologie « V. V. Dokuceaev» şi catedra de agrochimie a Academiei agricole « Timiriazev» cu ajutorul izotopilor au căpătat ulterior o largă răspîndire în institutele, laboratoarele şi staţiunile experimentale de specialitate.

Cercetările efectuate cu izotopul radioactiv al fosforului ^{32}P au permis să se stabilească , adul de asimilare a diferitelor forme de îngrăşăminte cu fosf pe diferite soluri, fenomen care nu a putut fi urmărit prin n etodele vechi de cercetare. Anterior s-a considerat că gradul e asimilare a fosforului din îngrăşăminte în prima perioadă d vegetaţie este relativ scăzut (10—30%). Utilizarea izotopului d fosfor a arătat că în realitate gradul de asimilare a fosfaţil de către plante poate fi de 2—3 ori mai mare. S-a schimbat i concepţia despre trecerea în sol a fosfaţilor mobili (uşor solubili) în fosfaţi mai puţin mobili (greu solubili). Pe această bază, A. V. Sokolov a emis o serie de concluzii practice extrem de importante asupra faptului că culturile de bumbac, sfeclă de zahăr şi ceai în unele raioane ale U.R.S.S. au primit, în decurs de mai mulţi ani, de 2—3 ori mai mult fosfor decît cantitatea antrenată cu recolta plantelor respective. Aceste concluzii au permis o redistribuire a cantităţii de îngrăşăminte cu fosfor, încorporate diverselor culturi.

Utilizarea izotopului stabil de azot ^{15}N în cercetările privind asimilarea îngrăşămintelor cu azot de către plante cît şi a mecanismului de asimilare a azotului atmosferic a introdus de asemenea multe concepţii noi în teoria şi practica îngrăşării cu azot. S-a stabilit că prima fază de asimilare a amoniacului şi azotaţilor decurge foarte rapid. În această fază, în rădăcini are loc sinteza aminoacizilor, utilizaţi de către frunze pentru sinteza proteinelor (azotaţii se reduc la amoniac, care trece apoi în aminoacizi).

Ideile lui A.N. Bah despre separarea fermenţilor de către bacteriile care asimilează azotul atmosferic şi despre studiul mecanismului acestui proces în afara celulei bacteriene, în scopul reproducerii sale ulterioare la scară tehnică, în vederea înlocuirii procesului industrial de sinteză a amoniacului (extrem de complicat şi mare consumator de energie), au fost puse într-o lumină nouă cînd metodele de cercetare s-au completat cu cea cu izotopul stabil de azot, metoda spectrometriei de masă şi metoda cromatografiei. Alături de microbiologi (Fedorov, Ermolieva şi alţii — în U.R.S.S., Carnag, Mortins, Schneider, Breadbeer şi alţii — în S.U.A. şi în alte ţări), la rezolvarea acestei probleme fundamentale s-au asociat şi biochimişti şi chimişti. F.V. Turcin de la NIUIF a stabilit că fixarea azotului atmosferic este localizată în ţesutul bulbos al plantei superioare, a cărui formare este indusă de bacterii. Cantitatea cea mai mare de azot marcată în diferitele fracţiuni ale sucului celular al bulbilor este conţinută în grupa amidică a asparaginei şi glutaminei. De aici, autorul trage concluzia că amoniacul constituie produsul de fixare biologică a azotului. Experienţele sale agrochimice au arătat că, din cantitatea de îngrăşăminte cu azot introduse în sol într-o singură perioadă de vegetaţie, plantele utilizează 60—75% azot; 10—35% din cantitatea totală de azot introdusă se pierde în urma proceselor microbiologice de formare a substanţei organice a solului; pierderile se reduc la minimum prin introducerea îngrăşămintelor concomitent cu seminţele. Introducerea lor mult după însămînţare este însoţită de pierderi considerabil mărite. 10—30% azot se pierde sub formă de produse gazoase.

Cercetătorii americani au separat din azotobacterii o cantitate apreciabilă de fermenţi, care fixează azotul atmosferic. F. V. Turcin şi colaboratorii săi au stabilit prezenţa fermenţilor de fixare a azotului în frunzele păstăioaselor, precum şi în plantele unei serii de alte familii, inclusiv gramineele. Aceşti

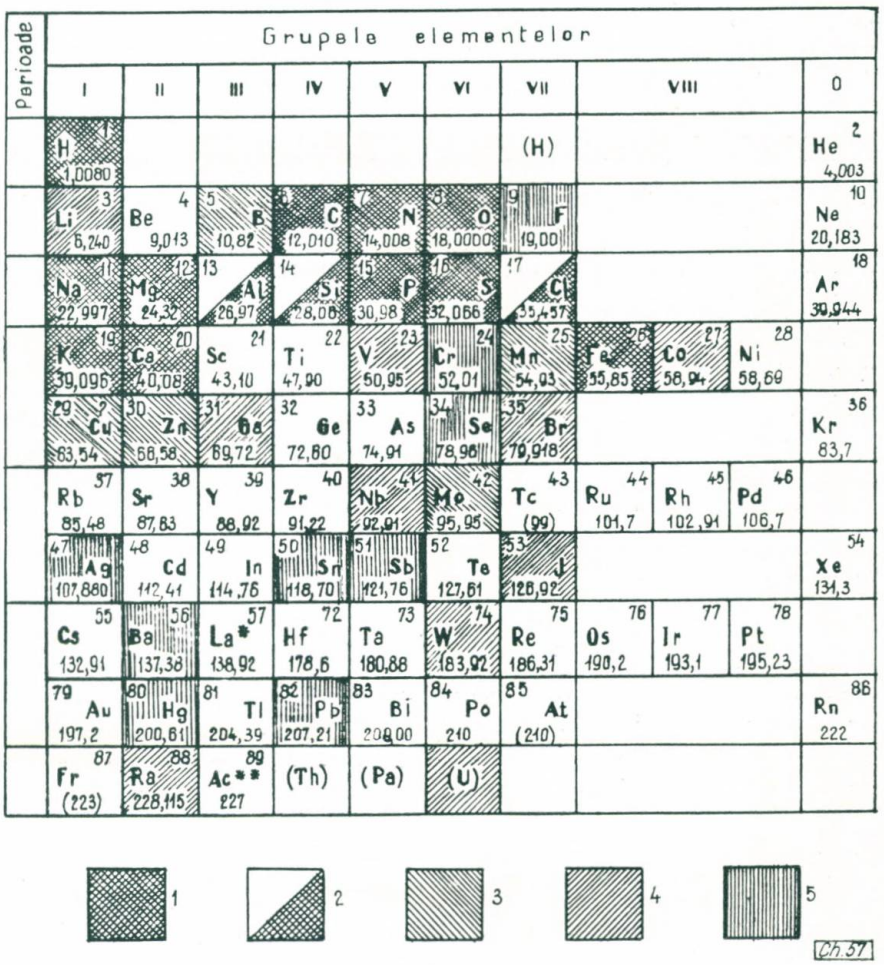


Fig. 2. Elementele bioactive în agricultură
1 — macroelemente; *2* — macroelemente presupus necesare; *3* — microelemente utilizate; *4* — microelemente presupus necesare; *5* — alte elemente bioactive: pesticide, stimulatori de creştere etc.

fermenţi pot asimila în anumite condiţii azotul atmosferic sub formă de amoniac şi în afara plantelor.

În ultimul timp, problema asimilării azotului atmosferic a atras nu numai atenţia biochimiştilor, ci şi a chimiştilor tehnologi şi fizicienilor, care studiază posibilitatea utilizării pentru fixarea azotului a unor agenţi fizico-chimici, ca: temperaturile şi presiunile supraînalte, radiaţiile, acţiunile electrostatice şi altele. Aceste lucrări se efectuează în cadrul institut lor Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi al institutelor departamentale şi prezintă mari perspective.

Cercetările comune ale biochimiştilor, agrochimiştilor şi chimiştilor au dus la mărirea continuă a numărului de elemente chimice, importante pentru nutriţia plantelor şi animalelor, şi la reglarea proceselor lor de dezvoltare. În prezent este stabilit că nu mai puţin de 40 dintre cele 103 elemente chimice cunoscute (fig. 2) posedă activitate biologică, iar numărul combinaţiilor chimice experimentate care prezintă o acţiune pozitivă sau negativă asupra activităţii vitale a plantelor şi animalelor se ridică la zeci de mii. Dintre ele, sfera chimizării include numai cîteva zeci de tipuri de îngrăşăminte şi circa 400 de preparate pentru protecţia plantelor.

În ultimii ani, numărul lucrărilor de cercetare asupra microelementelor şi a utilizării lor în agricultură şi zootehnie a crescut simţitor. La aceste lucrări participă zeci de institute şi laboratoare, a căror activitate este coordonată de Consiliul ştiinţific în problema «Rolul biologic al microelementelor în viaţa plantelor, animalelor şi a omului», condus de Ia. V. Peive. În afară de microîngrăşămintele introduse în agricultură — cupru, bor, mangan, molibden şi zinc — în ultimul timp se studiază şi se introduc în practică iodul, cobaltul, vanadiul, se cercetează eficacitatea elementelor radioactive şi a lantanidelor. Eficacitatea microelementelor, printre care majoritatea intră în compoziţia fermenţilor, este foarte mare. Microelementele nu duc numai la mărirea productivităţii plantelor şi animalelor, ci le feresc şi le vindecă de o serie de îmbolnăviri. De aceea, producţia lor trebuie dezvoltată multilateral ca şi baza de materii prime şi tehnologia fabricării lor.

Concomitent se impune studierea mai aprofundată a biochimiei nutriţiei cu microelemente, fără a pierde însă din vedere că microelementele nu pot înlocui elementele nutritive de bază şi că ele trebuie utilizate în agricultură alături sau împreună cu macroelementele.

Între cele trei elemente nutritive de bază ale plantelor — azot, fosfor şi potasiu — şi microelemente se găseşte încă o serie de elemente chimice «uitate», dar extrem de folositoare plantelor, cum ar fi magneziul, sodiul, fierul etc., şi care trebuie introduse în special pe suprafeţele destinate arăturilor. Trebuie subliniată în mod special eficacitatea ridicată a îngrăşămintelor cu magneziu, încorporate în solurile podzolice uşoare, podzolice ţelinoase, solurile roşii, nisipoase şi turbele de înălţime, a căror suprafaţă reprezintă în U.R.S.S. peste 20 milioane ha.

Sînt necesare organizarea şi prelucrarea materiilor prime cu magneziu şi, în primul rînd, fabricarea îngrăşămintelor complexe sau mixte, care conţin magneziu alături de alte elemente.

În ultimul timp, agrochimiştii acordă din nou o atenţie deosebită fierului, în absenţa căruia numeroase plante se îmbolnăvesc de cloroză. În multe soluri, fierul se găseşte sub formă de compuşi greu solubili sau insolubili, care nu sînt asimilaţi de plante. De aceea, chimiştii sintetizează asemenea combinaţii de fier, care nu se transformă în sol în formă insolubilă (chelaţi etc.).

O largă extindere merită experienţa pozitivă de aplicare a bioxidului de carbon solid şi gazos ca îngrăşămînt în culturile legumicole de seră. Tehnica aplicării acestei substanţe trebuie dezvoltată şi perfecţionată în continuare.

Pentru aplicarea corectă a îngrăşămintelor minerale în diferite raioane agricole, o importanţă hotărîtoare o au analizele chimice de sol, care permit să se aprecieze necesarul de substanţe nutritive al solului respectiv, precum şi cantităţile de elemente nutritive preexistente. Aci s-au realizat mari progrese datorită utilizării atomilor marcaţi, a cromatografiei, spectroscopiei şi a altor metode fizico-chimice de cercetare. Concomitent trebuie subliniată productivitatea mult mărită a determinărilor analitice. Tehnica analitică a atins o asemenea viteză şi precizie încît aparatele moderne — spectrograful, cvantometrul cu program, flamfotometrul automat şi altele — permit efectuarea a sute de analize pe zi.

Toate aceste succese au permis să se clarifice problemele cele mai complicate care stăteau în faţa agrochimiştilor în decursul multor decenii. D. I. Mendeleev a abordat problema determinării rezervelor de substanţe nutritive în soluri. I. V. Miciurin a considerat această problemă ca fiind de maximă importanţă pentru ştiinţa agronomică. D. N. Prianişnikov a efectuat numeroase calcule, pe baza cărora a alcătuit bilanţuri de materiale nutritive în sol.

În ultimul timp, V. F. Kalganova de la NIUIF a efectuat calcule interesante bazate pe analizele solurilor şi plantelor. Conform datelor sale, în anul 1959 s-au încorporat în sol următoarele cantităţi de azot, fosfor şi potasiu (în procente faţă de antrenarea lor anuală medie cu recoltele în perioada 1954—1959):

Antrenare	N	P	K
Cu îngrăşămintele minerale	16,4	62,0	18,4
Cu gunoiul de grajd	12,4	39,4	31,9
Total	28,8	101,4	50,3

Notă: se admite că indicele de îngrăşare a gunoiului de grajd este echivalent cu 40% azot.

Conform calculelor lui A. V. Sokolov şi V. F. Kalganova, antrenarea totală medie cu recolta reprezintă în U.R.S.S.: 22,2 kg/ha azot, 8,7 kg/ha P_2O_5 şi 25,8 kg/ha K_2O. Ţinînd cont de recoltele ridicate planificate, antrenarea va fi de circa două ori mai mare.

Noile metode de cercetare agrochimică au introdus modificări apreciabile în concepţiile privind necesarul agriculturii în fosfor şi azot. În trecut se considera că necesarul de fosfor este mai mare decît cel de azot. În prezent însă, majoritatea agrochimiştilor admit că necesarul total de azot este mai mare decît cel de fosfor. Pe baza analizei datelor experimentale şi a calculelor, F. V. Turcin exprimă în felul următor necesarul principalelor substanţe nutritive (pentru o tonă producţie agricolă în kg):

Plante	N	P_2O_5	K_2O
Culturi cerealiere păioase	30	11,5	20
Porumb:			
— boabe	25	9	20
— de siloz	3,4	1,2	3,2
Sfeclă de zahăr	5,2	1,8	7,5
Cartofi	5,0	1,5	7,0
Bumbac	50	15	50

Conform datelor lui F. V. Turcin, necesarul de îngrăşăminte al principalelor culturi agricole pentru obţinerea unui spor de producţie de o tonă (în kg) este următorul:

Culturi	N	P_2O_5	K_2O
Grîu	46,0	28,9	33,4
Porumb:			
— boabe	38,4	22,5	33,4
— de siloz	5,3	3,0	5,3
Sfeclă de zahăr	8,0	4,5	12,5
Cartofi	7,7	3,7	11,7
Bumbac	77,0	37	0—50 (în funcţie de rezervele de potasiu din sol)

Notă: coeficientul de utilizare este de 65% pentru N, 40% pentru P_2O_5 şi 60% pentru K_2O.

Progresul fabricării şi utilizării îngrăşămintelor este favorizat de către realizările din pedologie, microbiologie, genetică şi fiziologie.

Progresul ştiinţei şi tehnicii a influenţat sortimentul şi formele de aplicare a îngrăşămintelor, precum şi metodele lor de fabricaţie. Dezvoltarea în perspectivă a sortimentului de îngrăşă-

minte minerale în U.R.S.S. trebuie să se orienteze în următoarele direcţii principale: creşterea concentraţiei de substanţe nutritive în îngrăşăminte, ceea ce va duce la realizarea unor economii enorme la transport, depozitare, ambalare şi introducere în sol; producţia unei părţi importante de îngrăşăminte sub formă de amestecuri şi îngrăşăminte complexe, conţinînd mai multe elemente nutritive; dezvoltarea producţiei de microîngrăşăminte şi îngrăşăminte granulate. O parte dintre îngrăşămintele cu azot şi complexe trebuie fabricate în formă lichidă, iar o parte dintre îngrăşămintele de potasiu — sub formă de săruri lipsite de clor, deoarece ionul de clor înrăutăţeşte calitatea unei serii de culturi agricole. Sînt necesare includerea magneziului în compoziţia îngrăşămintelor aplicate solurilor sărace în acest element, precum şi elaborarea unor forme noi de îngrăşăminte cu fier pentru combaterea clorozei plantelor. S-a prevăzut organizarea producţiei îngrăşămintelor cu azot şi, ulterior, a îngrăşămintelor complexe cu solubilizare lentă (cu acţiune de durată) pe baza produşilor de polimerizare a ureei cu diferite substanţe. Este necesară lărgirea utilizării resurselor minerale şi organice locale, a zgurilor metalurgice, a prafului de ciment, a cenuşilor şi a altor deşeuri industriale şi comunale şi a valorificării lor ca îngrăşăminte şi semifabricate pentru industria acestora, precum şi a agenţilor de ameliorare chimică a solurilor — calcar, cretă, dolomită, ghips etc.

Una dintre problemele primordiale în domeniul tehnologiei îngrăşămintelor minerale este crearea unei mari industrii de fosfor, acid fosforic şi îngrăşăminte concentrate pe baza proceselor electrotermice.

Concomitent trebuie dezvoltate procedeele acide de prelucrare a fosfaţilor cu obţinerea îngrăşămintelor concentrate şi complexe (cu utilizarea acizilor sulfuric şi azotic).

În industria îngrăşămintelor cu azot este necesară dezvoltarea procedeelor — de mare productivitate şi complet automatizate — de fabricare a amoniacului sintetic pe bază de gaz metan şi a unei părţi din gazele de rafinărie din industria petrolului, cu prelucrarea majorităţii amoniacului la uree şi îngrăşăminte lichide.

În fabricarea îngrăşămintelor cu potasiu se impune perfecţionarea continuă a procesului de flotaţie în combinaţie cu alte procese fizico-chimice, pentru obţinerea clorurii de potasiu din silvinit şi carnalit şi pentru fabricarea sărurilor de potasiu lipsite de clor: sulfat, azotat şi fosfaţi de potasiu. În legătură cu dezvoltarea considerabilă a prelucrării complexe a aluminosilicaţilor naturali — nefelin, sienit etc. —, precum şi a alunitului la oxid de aluminiu, oxid şi sulfat de potasiu şi alţi produşi, trebuie elaborate căile de utilizare în agricultură a produşilor cu potasiu menţionaţi.

Este necesară însuşirea procesului intensiv de prelucrare hidrotermală a fosfaţilor din diferite zăcăminte în cuptoare ciclon de mare productivitate, încălzite cu gaz metan, cu valorificarea fluorului şi recuperarea căldurii gazelor de eşapament, precum şi a procesului de obţinere a fosfaţilor magnezieni topiţi.

În planurile de perspectivă ale lucrărilor de cercetare ştiinţifică este prevăzută însuşirea fabricaţiei îngrăşămintelor concentrate fără balast: metafosfaţi de potasiu şi amoniu, fosfaţi de amoniu şi magneziu, azotat de potasiu etc.

Se elaborează procesele de fabricare a preparatelor chimice cu acţiuni combinate (polivalente), în compoziţia cărora intră, în afară de macro şi microîngrăşăminte, ierbicide, stimulatori de creştere, fungicide, insectofungicide sistemice şi alte substanţe biologic active.

Probleme de cercetare dificile, dar importante, sînt cele privind realizarea de noi tipuri de îngrăşăminte cu fosfor, care să nu fie legate de sol, dînd combinaţii greu solubile sau insolubile.

Este necesară continuarea cercetărilor pentru obţinerea unor substanţe din materii prime accesibile şi ieftine şi utilizarea lor pentru ameliorarea structurii solurilor, creşterea capacităţii lor de absorbţie a umidităţii şi de reţinere a elementelor nutritive.

Agrochimiştii în colaborare cu tehnologii trebuie să caute intens metode şi procedee de mărire a eficacităţii îngrăşămintelor, în scopul economisirii lor prin granulare şi încorporare locală (şiruri, cuiburi etc.) sau prin măcinare fină şi aplicare în formă lichidă, precum şi pentru ameliorarea proprietăţilor fizico-chimice, creşterea capacităţii de împrăştiere etc.

Activitatea creatoare a chimiştilor, fizicienilor, biologilor şi inginerilor se poate concentra asupra unor probleme de perspectivă atît de atrăgătoare, cum ar fi elaborarea unor metode economice de legare industrială a azotului şi oxigenului atmosferic sub formă de acid azotic; obţinerea directă a P_2O_5 prin disocierea termică a fosfaţilor de calciu; oxidarea fosforului elementar cu apă sau vapori de apă cu obţinerea hidrogenului utilizabil în sinteza amoniacului; utilizarea energiei nucleare în procesele de temperatură ridicată la fabricarea îngrăşămintelor etc.

În mod deosebit trebuie subliniată marea importanţă pe care o prezintă problema ridicării gradului de utilizare a îngrăşămintelor minerale, deoarece pierderile mecanice (datorite depozitării şi transportului neglijent), pierderile fizico-chimice (datorită dizolvării, descompunerii, retrogradării, aglomerării etc.) şi pierderile biologice (datorită proceselor bacteriene şi biochimice) ating în multe cazuri circa 30—50%. Aceasta înseamnă că aproximativ producţia fiecărei a treia uzine nu este finalizată.

De asemenea, la capitolul despre îngrăşăminte trebuie amintit un nou sistem de cultivare (care a căpătat în străinătate denumirea de « hidroponic »), şi anume creşterea plantelor în sere, utilizînd în loc de pămînt pietriş, spărturi de piatră naturală sau nisip macrocristalin, stropite periodic de cîteva ori pe zi cu soluţii apoase de săruri nutritive (îngrăşăminte lichide); excesul de soluţie se scurge şi se recirculă la irigaţie. Nutriţia poate fi mecanizată şi automatizată, şi se menţine un regim anumit de iluminare, temperatură şi umiditate a aerului. Această metodă se utilizează în U.R.S.S. şi în alte ţări, dînd recolte mari de legume, şi prezintă mari perspective de dezvoltare în legumicultura de seră din ţinuturile nordice şi din apropierea centrelor industriale.

Protecţia chimică a plantelor

Interpătrunderea profundă a ştiinţelor chimice şi biologice se manifestă în domeniul reglării proceselor de creştere şi fructificare, precum şi în domeniul protecţiei chimice a plantelor şi animalelor contra dăunătorilor, bolilor şi paraziţilor. Combaterea buruienilor are o eficacitate economică şi tehnică foarte mare. În comparaţie cu îngrăşămintele, tonajul total al substanţelor chimice utilizate în acest scop este de cîteva zeci de ori mai redus, iar sortimentul preparatelor este de zeci de ori mai mare şi mai variat sub aspectul compoziţiei şi al acţiunii fiziologice.

Fiecare preparat nou trebuie să satisfacă un număr apreciabil de cerinţe ale agriculturii, agro- şi zootehniei, să fie inofensiv pentru oameni, animale cu sînge cald şi insecte utile (de exemplu albine şi viermi de mătase). De aceea, cercetările în domeniul protecţiei plantelor necesită cooperarea organizată a chimiştilor cu biologii de diferite profiluri (entomologi, fitopatologi, biochimişti, toxicologi, microbiologi) şi cu medicii.

Noile preparate pot intra în circuitul de utilizare numai după o perioadă îndelungată şi complexă de încercări. În afară de compoziţie, o importanţă deosebită prezintă structura chimică a preparatului (izomeri, polimeri etc.) şi aşa-numita « formă », adică starea de agregare şi proprietăţile fizico-chimice.

Din cele cîteva zeci de mii de preparate sintetizate în laborator, în agricultură au fost introduse (pe plan mondial) numai cîteva sute, adică aproximativ un preparat din 1 000—2 000 preparate experimentate.

În acelaşi timp a apărut necesitatea înlocuirii multor preparate după 5—7 ani, deoarece insectele dăunătoare, acarienii, şi rozătoarele « se obişnuiesc » treptat cu aceste preparate, şi generaţiile următoare de dăunători devin nesusceptibile sau slab susceptibile faţă de acţiunea acestor preparate. Aceasta duce la necesitatea unei munci de cercetare neîntrerupte în domeniul respectiv.

În ultimii 20 de ani s-a produs o trecere de la preparatele anorganice şi vegetale la cele organice sintetice şi, în special, la cele element-organice. Cauzele principale ale acestui fenomen sînt următoarele: eficacitatea mai mare a preparatelor organice, caracterul mai inofensiv al unora dintre ele pentru oameni, animale cu sînge cald şi plante utile, precum şi influenţa stimulatoare a multor preparate organice asupra dezvoltării plantelor.

Deşi sulful şi combinaţiile cuprului, arsenului, bariului, fluorului, clorului şi a altor elemente, preparatele vegetale — pe bază de piretrine, nicotină, anabazină, rotenonă etc. — continuă să fie utilizate în agricultură, producţia lor în U.R.S.S. se menţine aproape constantă, iar la unele chiar micşorată. Trebuie menţionat însă că resursele mari de arsen, sulf şi alte elemente,

ca și prețul lor de cost relativ scăzut implică utilizarea lor în cantități apreciabile.

În țările înaintate se dezvoltă deosebit de rapid producția și aplicarea preparatelor organice cu fosfor, clor, sulf, azot și alte cîteva elemente.

Pînă nu de mult, căutarea noilor preparate s-a efectuat mai mult empiric, prin tatonare, prin analogie sau prin inter- și extrapolare, deoarece nu existau teorii suficient de precise care să permită realizarea acestor studii pe baza relației dintre compoziție, structură și activitatea biologică a preparatelor. În această direcție au început cercetări comune ale biologilor, chimiștilor și fizicienilor, care au dat unele rezultate pozitive, dar aceasta nu reprezintă decît primii pași.

În fața cercetătorilor stă astăzi o serie de probleme aparent contradictorii. Una dintre ele este crearea unor agenți chimici de protecție a plantelor cu caracter cît mai universal, a doua este găsirea de agenți cu acțiune selectivă pentru combaterea unor anumite tipuri de insecte dăunătoare și boli criptogamice.

Numărul diferitelor insecte dăunătoare plantelor este imens. Numai speciile principale de pe teritoriul U.R.S.S. sînt în număr de mai multe sute. Multe dintre ele se înmulțesc atît de rapid încît într-o singură vară pot să dea pînă la 15—20 generații. De exemplu, afida dă într-o singură vară 18 generații. Dăunătorul cartofilor — gîndacul din Colorado — poate să dea într-o vară chiar zeci de milioane de insecte, care pot să distrugă pînă la 100 000 de cuiburi de cartofi. S-a calculat că un singur șobolan mănîncă pe an circa 20 kg de boabe de cereale. În afară de aceasta, rozătoarele pot fi transmițătorii unor boli epidemice grave, cum ar fi ciuma și alte epizootii.

Date fiind ritmul rapid de înmulțire a dăunătorilor și consecințele grave pe care le provoacă în agricultură, utilizarea metodei chimice de combatere, care este o metodă de masă, foarte rapidă și eficace, prezintă mari avantaje în fața metodelor agrotehnice, biologice și altele.

Industria chimică produce în prezent preparatele pentru protecția plantelor sub diferite «forme» — pulberi de prăfuit (dusturi), granule, pulberi umectabile, soluții, emulsii, suspensii și emulgosuspensii, aerosoli — în funcție de modul cum ele acționează asupra organismului insectei sau plantei: prin piele sau prin organele respiratorii, precum și în funcție de tehnica de aplicare a acestor pesticide. În utilizarea diferitelor «forme» ale preparatelor se observă, de asemenea, o evoluție rapidă, determinată de progresul în construcția mașinilor agricole, de utilizarea avioanelor și de realizările în domeniul materiilor prime pentru fabricarea insectofungicidelor. Încă nu de mult, cea mai mare utilizare o aveau dusturile pentru pulverizarea plantelor, iar apoi soluțiile și emulsiile pentru stropire. În ultimul timp se utilizează pe scară largă aerosolii (fum și ceață) și pulberile umectabile, care formează ușor suspensii apoase. O problemă importantă la dezvoltarea metodei cu aerosoli o constituie elaborarea unor generatoare de mare productivitate și a condițiilor de aplicare, care să asigure utilizarea maximă a substanței active. Această problemă se află în prezent în studiul unei serii de institute, inclusiv al Filialei din Siberia a Academiei de Științe a U.R.S.S.

În anul 1961 au fost tratate cu ajutorul avioanelor și elicopterelor 22 mil. ha de pămînt, iar spre sfîrșitul septenalului, această suprafață va crește la 40 mil. ha. S-a calculat că în acest fel durata de tratare — în comparație cu aparatele portabile — va scădea de peste 100 de ori.

O importanță crescîndă prezintă metoda de protecție a plantelor cu ajutorul insectofungicidelor sistemice sau endoterapice (aici intră o serie de compuși organofosforici), capabile de a se deplasa prin sistemul vascular al plantelor, ceea ce face ca planta să devină rezistentă la îmbolnăviri. În acest mod se realizează și distrugerea sau îndepărtarea insectelor dăunătoare, fără a dăuna celor utile. Repelenții se folosesc de asemenea în zootehnie, pentru combaterea hipodermei, a muștelor și a altor paraziți.

O importanță deosebită trebuie acordată găsirii de noi mijloace pentru tratarea semințelor plantelor cerealiere, a bumbacului și a legumelor, precum și de noi fungicide pentru tratarea plantelor verzi.

Analiza situației actuale a producției și aplicării insectofungicidelor arată că sortimentul existent este insuficient și nu asigură combaterea dăunătorilor celor mai rezistenți. De aceea este necesară lărgirea considerabilă a lucrărilor de cercetare și experimentare în domeniul sintezei și al caracteristicilor fizico-chimice ale noilor preparate.

Unele preparate pot influența în mod negativ biocenoza, provocînd îmbolnăvirea animalelor cu sînge cald și a oamenilor, distrugerea albinelor, a viermilor de mătase, a microorganismelor utile; de asemenea, ele pot avea un efect nedorit asupra solului etc. Știința și cultura în agricultură pot și reușesc în mod practic să elimine aceste neajunsuri ale substanțelor toxice, asigurînd caracterul lor complet inofensiv pe seama unei dozări corecte și a măsurilor de precauție corespunzătoare.

Este, de asemenea, necesară studierea postacțiunii pesticidelor asupra solului, plantelor și animalelor, precum și îndepărtarea completă a substanțelor toxice de pe suprafața fructelor și a semințelor. În rezolvarea acestor probleme un rol important revine chimiștilor analiști, de la care agricultura așteaptă metode rapide și precise de determinare a urmelor de substanțe toxice pe suprafața fructelor, în interiorul plantelor și în soluri.

Reglarea creșterii și fructificării plantelor (stimulatori, ierbicide, defolianți, mutageni)

Chimiștii, fiziologii și biochimiștii au obținut succese remarcabile în domeniul sintezei, analizei și utilizării noilor preparate chimice de reglare a proceselor de creștere (accelerare și inhibiție) și de fructificare a plantelor.

Alături de fermenți, vitamine, hormoni și alte substanțe naturale care reglează activitatea vitală, în ultimii ani se utilizează pe scară din ce în ce mai largă diferite combinații sintetice, organice și element-organice, precum și compuși de «microelemente» cu activitate fiziologică. În această categorie pot fi încadrate și preparatele chimice care, în doze mari, inhibă creșterea plantelor și le distrug, iar în doze mici sînt stimulatori de creștere.

În prezent, în cultura plantelor și-au găsit aplicare următoarele preparate: agenți de distrugere selectivă a buruienilor în culturile de plante utile (ierbicide); stimulatori de creștere a fructelor și legumelor, agenți de înrădăcinare rapidă a pomilor și arbuștilor, agenți de vindecare a rănilor pe trunchiuri și ramuri de combatere a căderii fructelor etc.; preparate care întîrzie îmbobocirea și înflorirea pomilor în primăverile friguroase, inhibitori de germinație a cartofilor în silozuri, agenți de distrugere a lăstarelor vegetative tinere pe pomii fructiferi, bumbac etc. («cîrnitul chimic»); defolianți — mijloace pentru defolierea bumbacului și altor plante înainte de recoltare—și desicanți— substanțe care produc desicarea tulpinilor, frunzelor și părților aeriene ale cartofilor, tomatelor și altor plante (pentru a ușura recoltarea mecanică); în sfîrșit, substanțe care accelerează coacerea fructelor și legumelor în depozite după recoltare.

O ramură tînără și rapid dezvoltată a chimizării agriculturii (care datează de numai 15—20 de ani) a fost denumită de academicianul A. N. Nesmeianov «plivit chimic». În acest scop se utilizează ierbicidele selective, a căror aplicare în culturile cerealiere mărește productivitatea muncii de 20—30 de ori.

În practica mondială se utilizează cîteva zeci de tipuri de ierbicide, atît cu acțiune totală, cît și cu acțiune selectivă asupra buruienilor, în diferite condiții. În unele țări, de exemplu Olanda și Belgia, se tratează cu ierbicide 40—90% din culturile de cereale, iar în S.U.A., Anglia, Franța și Norvegia, 20—30%. În U.R.S.S., utilizarea ierbicidelor se află abia la început; în prezent, cercetătorii sovietici au experimentat circa 300 de preparate, dintre care numai aproximativ 25 s-au dovedit promițătoare.

Industria chimică sovietică fabrică în prezent un număr mic de ierbicide într-un sortiment limitat. Ierbicidele sistemice — 2,4-D (sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic și esterii săi) și 2M-4Cl (sarea de sodiu a acidului 2-metil-4-clorfenoxiacetic)—se utilizează cu bune rezultate pentru combaterea buruienilor în culturile cerealiere, de in, precum și a buruienilor din culturile de arbuști. Pentru distrugerea culturilor buruienilor graminee — ovăz sălbatic, pir etc. — industria sovietică fabrică preparatele THA (tricloracetat de sodiu și tricloracetat de amoniu), DHM (dicloraluree), IFK (izopropilfenilcarbamat), clor IFK (esterul izopropilic al acidului 3-clorfenilcarbamic). În culturile de porumb s-au obținut rezultate bune cu noile preparate simazin și atrazin, a căror producție este în curs de aplicare (fig. 3).

Pînă în anul 1965 se prevede utilizarea ierbicidelor pentru culturile de cereale, în și alte culturi tehnice pe o suprafață de 35 milioane ha.

O deosebită importanță prezintă lărgirea cercetărilor asupra ierbicidelor pentru distrugerea buruienilor, care se dezrădăci-

Fig. 3. Experienţe de utilizare a Simazinului în culturile de porumb la Staţiunea agrochimică «D. N. Prianişnikov» din Dolgoprud (lateral — parcele-martor netratate).

neazã cel mai greu (susaiul, pălămida, volbura, ovăzul sălbatic, cinodonul etc.), împotriva cărora ierbicidele existente sînt ineficace. Este necesară lărgirea multilaterală a producţiei şi sortimentului de ierbicide, precum şi a lucrărilor de cercetare respective.

Reglarea creşterii şi fructificării cu ajutorul stimulatorilor chimici s-a extins în U.R.S.S. în mare parte datorită lucrărilor Institutului de fiziologie a plantelor «K. A. Timiriazev» al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. Stimulatorii se utilizează pentru obţinerea fructelor fără sîmburi — roşii, mere, pere şi alte cîteva culturi —, precum şi la transplantarea pomilor în vederea înrădăcinării lor rapide şi a formării unui sistem radicular puternic.

Stimulatori de creştere interesanţi sînt gibberellinele — acizi organici obţinuţi în urma activităţii vitale a ciupercii *Fusarium monolitorme*. Gibberellinele au atras atenţia cercetătorilor prin acţiunea lor surprinzătoare asupra diferitelor părţi ale plantelor: stropirea cu soluţii diluate şi în cantităţi mici provoacă alungirea puternică a părţilor aeriene şi nu influenţează sau influenţează puţin creşterea rădăcinilor. Adaosul anumitor substanţe la gibberelline micşorează aplecarea tulpinilor culturilor cerealiere datorită umplerii sau scurtării internodurilor. În prezent, M. H. Ceailahian, N. A. Krasilnikov şi alţii au elaborat condiţiile de obţinere şi aplicare a gibberellinelor pentru anumite culturi.

Unele combinaţii organice (etilenclorhidrina, tioureea etc.) sînt stimulatori de creştere a bulbilor de cartofi; utilizarea lor permite obţinerea a două recolte de cartofi pe an. Anumite preparate sintetice se utilizează pentru combaterea căderii premature a fructelor, precum şi pentru inhibiţia germinaţiei de primăvară a cartofilor în depozite.

Regulatori chimici deosebit de eficaci în cultura bumbacului sînt diferiţii defolianţi şi desicanţi. O dată cu dezvoltarea mecanizării, utilizarea lor se va extinde şi în legumicultură. În prezent s-au sintetizat şi experimentat cîteva sute de preparate pentru defoliere. Dintre aceştia s-au dovedit foarte eficaci (dar relativ scumpi) esterii şi amidele acidului monocloracetic, unii derivaţi organofosforici, soluţia stabilizată de cianamidă liberă şi preparatul Endatol. Un desicant şi concomitent defoliant de mare eficacitate este bis-etilxantogentrisulfura (BEKT); în acelaşi scop se mai pot cita pentaclorfenolul şi tributiltriofosfatul («butifos»). În anul 1965 întreaga recoltă de bumbac va fi strînsă cu mijloace mecanice utilizîndu-se defolianţi, ceea ce va elibera un mare număr de oameni de la supraîncărcarea sezonieră în sectorul respectiv.

O dată cu lărgirea producţiei de desicanţi, se va dezvolta şi utilizarea lor în culturile sfeclei de zahăr, a trifoiului, a lucernei şi a altor culturi păstăioase, precum şi pentru îndepărtarea tulpinilor de cartofi înainte de recoltare.

Un alt tip de preparate chimice bioactive sînt substanţele mutagene, care se pot utiliza pentru selecţia microorganismelor, a plantelor şi a animalelor. Savanţii sovietici V. V. Saharov, M. E. Lobaşov, I. A. Rapaport, S. I. Alihanian şi alţii au adus o contribuţie importantă la studiul mutagenilor chimici. Pe viitor se impune studiul aprofundat al mutagenezei chimice.

Trebuie subliniată de asemenea munca vastă şi importantă a biochimiştilor îndreptată spre creşterea calităţii produselor vegetale şi, în special, a culturilor comestibile şi tehnice. În această direcţie un mare merit revine Institutului de biochimie «A. N. Bah» al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi unei serii de institute departamentale agricole şi din industria alimentară, care au elaborat procedee perfecţionate de fermentare, prelucrare fizico-chimică şi conservare a produselor agricole (lucrările lui A. N. Bah, A. I. Oparin şi alţii).

Mijloacele chimice în zootehnie

Chimia pătrunde în zootehnie prin patru direcţii principale: substanţe furajere, conservanţi, substanţe pentru uz sanitar şi agenţi de reglare a proceselor vitale.

Dacă utilizarea medicamentelor în sectorul veterinar are o istorie îndelungată, în schimb utilizarea agenţilor chimici nutritivi, a conservanţilor şi în special a regulatorilor proceselor de dezvoltare şi fecundare constituie o ramură relativ tînără a chimizării zootehniei.

Eficacitatea furajelor chimice este foarte mare. Astfel conform datelor experienţelor Direcţiei agricole din regiunea Lugan, furajarea animalelor rumegătoare cu o tonă de uree (carbamidă) măreşte producţia de lapte cu 8—10 t, cantitatea de carne cu 0,5—0,6 t, iar la oi, în afară de creşterea în greutate se obţine o creştere a producţiei de lînă de 0,1—0,15 t. În legătură cu faptul că în noul sistem de furajare animalele vor avea în tot timpul anului un regim de grajd şi vor căpăta furaje însilozate va creşte puternic necesarul de substanţe nutritive cu fosfor şi cu calciu. Aceste substanţe vor duce la mărirea cu 10—15% a greutăţii tineretului bovin şi cu 5—8% a productivităţii de lapte a vacilor. O rublă cheltuită pentru îngrăşare dă o creştere în greutate a vitelor în valoare de 14 ruble şi o producţie de lapte suplimentară în valoare de 8 ruble şi 50 de copeici.

Furajele trebuie să conţină grăsimi, hidraţi de carbon, proteine, elemente minerale şi vitamine. O deosebită importanţă pentru zootehnie prezintă diferiţii hormoni. Astfel, hormonul oxitocină, a cărui sinteză a fost realizată pentru prima oară acum cîţiva ani, poate mări lactaţia (separarea laptelui).

Mijloacele chimice ocupă un loc important în seria măsurilor profilactice şi terapeutice în zootehnie.

Trecerea de la sistemele extensive de agricultură la cele prăşitoare şi la alte sisteme de mare productivitate, care vor duce la creşterea suprafeţelor însămînţate cu porumb, cereale, păstăioase, mazăre, soia, sfeclă furajeră şi alte culturi, va modifica cerinţele zootehniei faţă de mijloacele chimice de îmbogăţire şi conservare a furajelor. Se va schimba şi sistemul de îngrăşare a animalelor.

Cercetările chimice şi biochimice au arătat ce daune aduc zootehniei pierderile de substanţe nutritive (care ating în multe cazuri 25—50%) din cauza preparării şi depozitării greşite a furajelor. În cazul conservării chimice a furajelor umede

(boabe, ierburi etc.) pierderile se micşorează sensibil (fig. 4), astfel încît asimilarea practică a substanţelor nutritive creşte cu aproximativ 50%.

Conservarea furajelor prin acidulare cu un acid oarecare, cu sulfiţi, formalină sau alte substanţe are drept consecinţă practică lichidarea pierderilor de substanţe nutritive şi carotină la prepararea furajelor.

În ultimii ani s-a lărgit continuu sortimentul de elemente chimice şi compuşi utilizaţi în zootehnie şi medicină veterinară. Progresele excepţionale şi dezvoltarea multilaterală a sintezei chimice şi analizei fizico-chimice deschid în faţa zootehniei perspective imense.

În domeniul chimizării zootehniei a apărut o serie de orientări originale.

La Institutul de geochimie şi chimie analitică « V. I. Vernadski» se efectuează de mulţi ani, sub conducerea lui A. P. Vinogradov şi V. V. Kovalski, lucrările pentru raionarea biogeochimică a teritoriului Uniunii Sovietice, se alcătuiesc hărţi care caracterizează conţinutul principalelor macro şi microelemente în soluri şi se fac recomandări pentru

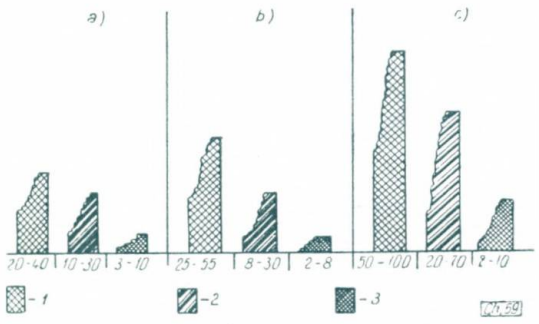


Fig. 4. Pierderi de substanţe nutritive (în %) la prepararea furajelor: *1* — uscare; *2* — însilozare; *3* — conservare chimică; *a* — substanţă uscată; *b* — proteine; *c* — carotină.

preîntîmpinarea şi eliminarea bolilor endemice (fig. 5). Studiile şi experienţele de aplicare a microelementelor în nutriţia animalelor sînt organizate pe scară destul de largă în numeroase republici unionale.

La Institutul de chimie a combinaţiilor naturale al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. au fost iniţiate lucrări complexe de cercetare pentru găsirea substanţelor care să permită intensificarea proceselor de îngrăşare a animalelor şi, în special, a tineretului animalier. Se studiază proprietăţile chimice şi biologice ale substanţelor lipomobile, care reglează metabolismul. Se studiază sinteza şi comportarea biologică a noilor substanţe steroide, capabile de a stimula formarea proteinelor în organism şi a hormonilor estrogeni, care au şi început să fie utilizaţi pentru mărirea producţiei de ouă a păsărilor, precum şi pentru creşterea rapidă a tineretului animalier şi micşorarea sterilităţii vitelor. În acest scop se studiază căile de sinteză a analogilor tetraciclinei. S-a elaborat sinteza racematului oestronei naturale din substanţe accesibile (betanaftol şi rezorcină); produsul este pe punctul de a fi experimentat fiziologic în zootehnie.

La Institutul de fizică chimică al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. se cercetează noi mutageni chimici de mare eficacitate.

Pentru stimularea creşterii tineretului bovin şi micşorarea mortalităţii păsărilor din cauza bolilor infecţioase, precum şi pentru stimularea creşterii lor, la Institutul de sinteză organică al R.S.S. Letone s-a elaborat metoda de sinteză a furazolidonei (5-nitro-2-furfuriliden-3-amino-2-oxazolidonă). În prezent, acest preparat se utilizează cu succes în cantităţi mici. Pentru satisfacerea necesarului zootehniei cu acest produs, producţia lui în 1965 va atinge cîteva zeci de tone. Acelaşi institut a sintetizat pentru prima oară un preparat de compoziţie similară — furazolina — foarte eficace în terapia şi profilaxia îmbolnăvirilor de masă a viţeilor cu coccidioză şi diaree albă.

Un agent eficace împotriva helminţilor în zootehnie este piperazina, care a fost sintetizată printr-un procedeu economic din amoniac şi monoaminoetanol la Institutul de sinteză organică al Academiei de Ştiinţe din R.S.S. Letonă. Conform datelor cercetărilor efectuate sub conducerea lui K. I. Skriabin, utilizarea piperazinei în creşterea porcilor va mări productivitatea cu 30%, ceea ce pentru Uniunea Sovietică reprezintă aproximativ un milion kg de carne de porc.

Problema cea mai importantă a chimizării zootehniei o constituie găsirea de noi surse de albumină de furaj — proteine — pentru nutriţia animalelor. Această problemă a căpătat un aspect nou după descoperirea capacităţii rumegătoarelor de a utiliza substanţele nealbuminoide cu azot pentru construcţia ţesuturilor lor (de exemplu ureea sintetică — carbamida —, sărurile de amoniu etc.).

Cercetările biochimiştilor au arătat că substanţele nealbuminoide cu azot pot asigura numai 25—30% din necesarul rumegătoarelor. De aceea, în faţa chimiştilor şi biochimiştilor stau următoarele probleme: creşterea gradului de utilizare a produşilor cu azot ai industriei chimice pentru rumegătoare şi clarificarea condiţiilor de folosire a acestor produse în raţia nutritivă a animalelor nerumegătoare şi a păsărilor, ceea ce necesită la rîndul său studiul aprofundat al proceselor de transformare a compuşilor cu azot în organism.

O problemă acută continuă să rămînă găsirea unor noi mijloace profilactice şi terapeutice de mare eficacitate pentru combaterea bolilor animalelor şi combaterea insectelor la animale.

Chimizarea zootehniei necesită creşterea apreciabilă a producţiei preparatelor respective şi, în primul rînd, a ureei, aminoacizilor, fosfaţilor defluoruraţi, microelementelor şi conservanţilor.

Sînt interesante experienţele de utilizare a produselor chimice în piscicultură. În ultimii ani s-au efectuat experienţe reuşite de utilizare a îngrăşămintelor pentru dezvoltarea planctonului în lacuri, iazuri, şi chiar în golfurile marine, ceea ce favorizează creşterea productivităţii gospodăriei piscicole. Acest procedeu merită să fie introdus în practica gospodăriilor piscicole ale colhozurilor şi sovhozurilor.

În încheierea problemelor de chimizare a zootehniei, îmi voi permite să semnalez o problemă care este pusă frecvent chimiştilor de către nechimişti, şi anume: este oare posibil ca într-o perspectivă îndepărtată substanţele furajere naturale să fie înlocuite prin preparate chimice? Consider că pentru secolul al XX-lea şi, probabil, al XXI-lea, această problemă nu va fi acută sau importantă din punct de vedere economic. La început, furajele naturale vor fi îmbogăţite cu produşi chimici care să mărească doza de elemente nutritive şi gustul acestor furaje; treptat, fracţiunea şi calitatea acestor produse vor creşte, şi pe măsura progresului ştiinţei ele vor putea concura cu produsele naturale.

★

Din cele expuse rezultă în mod clar cît de variate, importante şi actuale sînt problemele de chimizare a agriculturii.

De curînd, Comitetul de stat pentru coordonarea cercetărilor ştiinţifice de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. şi Academia de Ştiinţe a U.R.S.S. au analizat stadiul cercetărilor acestor probleme, precum şi stadiul introducerii rezultatelor obţinute în industrie. S-a constatat că volumul cercetărilor şi ritmul lor nu corespund cerinţelor crescînde ale agriculturii.

Este necesară intensificarea considerabilă a muncii ştiinţifice şi industriale în domeniul agrochimiei şi toxicologiei. Un domeniu aproape nedefrişat îl constituie chimizarea zootehniei. Sectorul agrochimic din Ministerul Agriculturii al U.R.S.S. este extrem de slab asigurat. Nu există o reţea de laboratoare agrochimice pentru analiza solurilor şi a preparatelor chimice, ceea ce duce la greşeli importante şi, într-o serie de cazuri, la consumarea neproductivă a forţelor de muncă pentru aplicarea îngrăşămintelor.

În urma discutării acestor probleme în consfătuiri comune ale Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi ale academiilor de ştiinţe unionale s-au adoptat hotărîri privind intensificarea şi accelerarea lucrărilor de cercetare în domeniul chimizării agriculturii. În cadrul academiilor de ştiinţe se vor dezvolta cu precădere lucrările teoretice şi metodice, precum şi cercetările de produse noi. În acest scop, în afară de lărgirea cercetărilor la institutele existente, este prevăzută organizarea unui institut pentru problemele chimice ale agriculturii (sau de agrochimie), în care se va realiza colaborarea strînsă între chimişti, fizicieni şi biologi. Este prevăzută, de asemenea, dezvoltarea considerabilă a lucrărilor de sinteză şi experimentare a noilor preparate chimice. S-au recomandat adîncirea preocupărilor cu caracter complex ale institutelor chimice şi biologice, precum şi atrage-

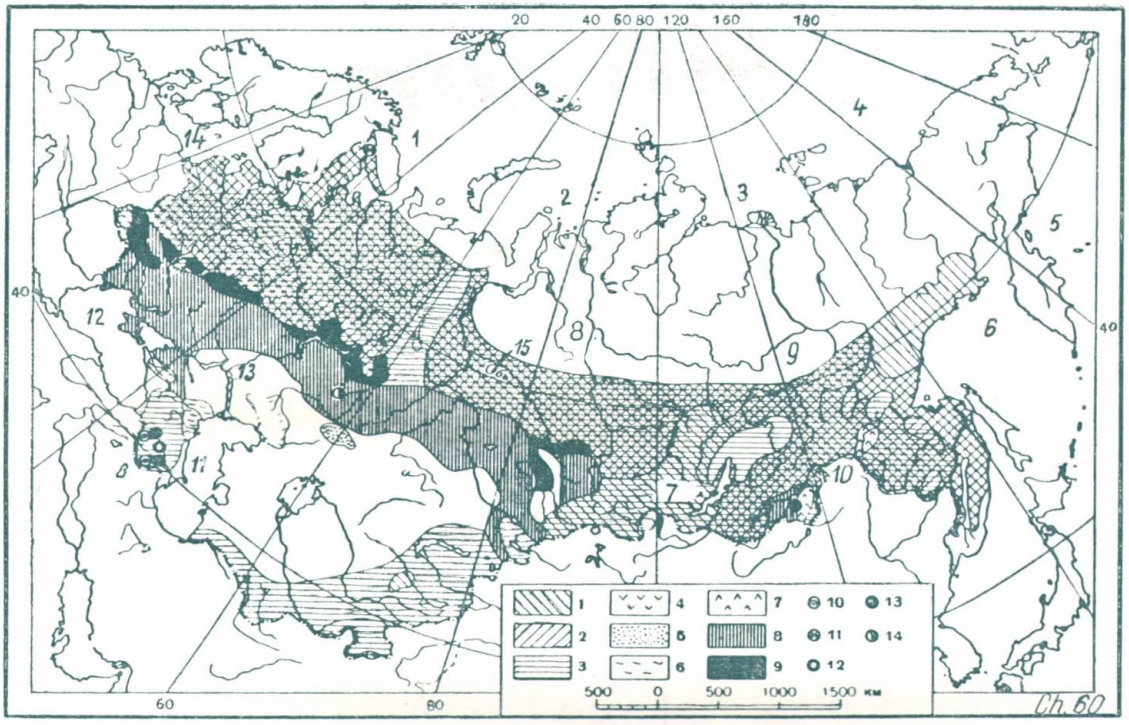


Fig. 5. Cartograma provinciilor biochimice ale U.R.S.S. (1957):
1 — deficit de Co: *2* — deficit de Cu; *3* — deficit de J; *4* — exces de B; *5* — exces de Ni; *6* — schimb degenerat de Cu; *7* — endemie uroviană; *8* — cernoziom; *9* — soluri cenuşii de pădure; *10* — exces de NiO; *11* — exces de F; *12* — exces de Co; *13* — exces de Pb; *14* — exces de Cu.
Regiunile: 1 — Marea Barents; *2* — Marea Kara; *3* — Marea Laptev; *4* — Marea Siberiei Orientale; *5* — Marea Behring; *6* — Marea Ohotsk; *7* — Lacul Baikal; *8* — Ienisei; *9* — Lena; *10* — Amur; *11* — Marea Caspică; *12* — Marea Neagră; *13* — Volga; *14* — Marea Baltică.

rea la elaborarea problemelor de chimizare a agriculturii a institutelor de cercetări fizice, geologice, tehnice şi economice. Este prevăzută organizarea unei largi reţele de laboratoare agrochimice, care să asigure pentru următorii 3—5 ani efectuarea analizelor de soluri şi a hărţilor agrochimice pentru colhozuri şi sovhozuri sub aspectul necesarului de îngrăşăminte.

S-a atras, de asemenea, atenţia asupra necesităţii intensificării rolului institutelor de învăţămînt superior în rezolvarea problemelor concrete de chimizare a agriculturii şi în pregătirea specialiştilor pentru volumul imens de lucrări în acest domeniu. O deosebită importanţă prezintă pentru chimizarea agriculturii accelerarea ritmului de construcţie a uzinelor pentru fabricarea îngrăşămintelor, a mijloacelor de protecţie a plantelor şi a substanţelor nutritive.

★

Tema prezentei lucrări este orientată spre viitor şi, de aceea ea nu conţine numeroase realizări remarcabile din trecutul îndepărtat şi apropiat.

Cu cît chimia pătrunde mai larg şi mai profund în agricultură, cu atît mai clar apare imensul ei rol transformator în dezvoltarea uneia dintre cele mai vechi, importante şi universale ramuri de producţie. Deviza lui S w i f t, pe care o cita cu predilecţie şi K. A. T i m i r e a z e v, asupra faptului că acolo unde creşte un spic trebuie să crească două, a fost realizată de către gospodăriile agricole înaintate, şi în prezent ştiinţa rezolvă problema de a creşte 4—5 şi chiar mai multe spice cu un consum de muncă şi de materiale mai redus. Aceste probleme se pun în faţa tuturor ramurilor agriculturii şi zootehniei din Uniunea Sovietică.

Chimia, fizica, matematica şi tehnica colaborează la introducerea în biologie a metodelor de cercetare cantitative şi precise şi la apropierea producţiei agricole de producţia industrială visată încă de D. I. M e n d e l e e v, care a denumit-o industrie agricolă.

Fără îndoială că, prin eforturile reunite ale lucrătorilor din domeniul ştiinţei şi industriei, se va putea rezolva cu succes sarcina trasată de P.C.U.S. privind chimizarea multilaterală a agriculturii, ceea ce va permite realizarea unui belşug de produse — condiţie de bază pentru construirea societăţii comuniste.

În seria de articole publicate de Revista de Chimie pe tema « Îngrăşăminte chimice », în lucrarea « *Îngrăşăminte minerale. Cîteva aspecte prin prisma cifrelor statistice* » de A. P î r ş c o v e a n u - A p o s t o l i d e, apărută în numărul 2/1963. p, 76, tabela 15, la coloanele de substanţă activă se va citi tone în loc de mii tone.

Leforditva
Ny. 15 764/63.

AMESTECURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE ȘI SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

S. Benari și A. Velniceriu

În trecut, îngrășămintele și substanțele fitofarmaceutice se aplicau în mod separat. În prezent se întrebuințează foarte des amestecuri din aceste două substanțe, existînd tendința de a îmbina două operații agricole care necesită un volum mare de lucru — aplicarea îngrășămintelor și stropirea cu substanțe fitofarmaceutice — într-o singură acțiune, pentru fabricarea unui îngrășămînt care să conțină, în afară de componenții nutritivi, și o cantitate oarecare de substanță fitofarmaceutică [14], [32].

Amestecurile au fost realizate, în primul rînd, pentru economisirea forței de muncă, întrucît unele insecticide se încorporează în pămînt, ca și îngrășămintele; de asemenea, unele substanțe fitofarmaceutice pot fi stropite o dată cu aplicarea extraradiculară a îngrășămintelor.

Există de asemenea substanțe cu diverse utilizări. Astfel, cianamida de calciu a fost folosită ca ierbicid, ca insecticid și ca îngrășămînt. De asemenea este un bun defoliant pentru bumbac. Preparatele de sulf și calcar au fost aplicate în soluri alcaline cu insecticide și îngrășăminte. Sulful elementar reduce alcalinitatea solurilor și acționează și ca îngrășămînt. El înlătură ciupercile cartofilor prin crearea unui mediu acid nefavorabil dezvoltării lor.

Acțiune polivalentă au și amestecurile de 2,4-D și 2,4,5-T folosite ca ierbicide, pentru înlăturarea căderii fructelor la citrice, pentru obținerea unei colorații dorite la piersici, asigurîndu-se totodată și creșteri de producție prin aplicarea acestor substanțe.

Hidrazida maleică este un bun ierbicid, acționînd totodată și asupra creșterii cartofilor.

Anumiți carbamați metalici au și o valoare nutritivă. De exemplu, produsul Maneb nu este numai fungicid, ci înlătură și bolile datorite lipsei manganului.

Așa cum unele substanțe fitofarmaceutice au o acțiune bivalentă, s-a observat că și unele îngrășăminte au indirect și o valoare pesticidă. Se pare că unii chelați metalici, aplicați pentru a corecta anumite deficiențe, au o acțiune inhibitoare cu privire la dezvoltarea unor insecte. De asemenea, deficiența cuprului poate fi înlăturată atît prin aplicarea zemei bordeleze, care este un fungicid, cît și prin utilizarea unui chelat de cupru sau a unor frite de cupru, care sînt îngrășăminte [7].

★

Amestecurile de îngrășăminte cu substanțe fitofarmaceutice sînt folosite de puțin timp. În anii 1955—1956 reprezentau numai 0,74% din îngrășămintele mixte și 0,15% din produsele aplicate direct, respectiv numai 552 t substanțe fitofarmaceutice [15]. În S.U.A. au fost folosite 24 de tipuri de îngrășăminte mixte pentru amestecuri într-un tonaj de 69 827 t și alte tipuri într-un tonaj de 22 102 t. Îngrășămintele simple au fost mai puțin folosite pentru amestecuri.

Cele 552 t substanțe fitofarmaceutice folosite în anii 1955—1956 au fost:

467 t insecticide (grupul Aldrin, Clordan, Dieldrin, Heptaclor, Toxafen);
25 t insecticide (DDT);
5 t compuși cu arsen;
31 t ierbicide (IPC);
24 t ierbicide (2,4-D).

În aceste amestecuri, Aldrinul are rolul de frunte, după care urmează Clordanul.

Amestecurile folosite în anul 1956 au fost formate din insecticidele: Heptaclor, Clordan, Aldrin, Dieldrin, Endrin, DDT, Metoxiclor [33] și îngrășămintele prevăzute în tabela 1.

Tabela 1

	*p*H	N, %	P_2O_5, total %	P_2O_5, %	K_2O, %
Superfosfat amonizat	3,7	3	19,31	16,25	—
Azotat de amoniu, g	4,6	33	—	—	—
Fosfat de amoniu, g	3,8	11	50,46	49,36	—
Sulfat de amoniu	3,0	20	—	—	—
KCl, 60% K_2O	4,9	—	—	—	59,14
Sulfat de potasiu și magneziu	6,0	—	—	—	20,28
Superfosfat, 20% P_2O_5	2,2	—	21,24	21,13	—
Uree	7,9	46,17	—	—	—
Complex 5—10—5	3,4	4,99	11,32	10,62	5,12
Complex 5—20—20	3,1	5,35	21,38	21,12	17,30
Complex 8—16—16	3,1	7,77	17,12	16,70	15,50
Complex 10—6 —4	5,5	9,11	7,15	6,87	6,08
Complex 10—20—0	3,9	10,4	20,9	20,5	—
Complex 12—12—12	4,0	12,0	12,4	12,4	12,9

Amestecurile de îngrășăminte și antidăunători conținînd 0,5—1% antidăunători au fost obținute adăugînd 10% soluții de antidăunători într-un solvent volatil (acetonă) la 900 g îngrășămînt, într-un amestecător rotativ de laborator.

În Europa se fabrică pe scară industrială amestecuri cu îngrășăminte și substanțe fitofarmaceutice [14], și anume:

— superfosfat cu Aldrin, cu un conținut de 16—18% P_2O_5, folosit la combaterea cărăbușilor la cartofi;
— superfosfat cu Lindan, folosit la combaterea unor larve de gîndaci.

Amestecurile de îngrășăminte și substanțe fitofarmaceutice nu pot fi considerate numai ca o simplă combinare a două tratamente într-unul singur. În cursul cercetărilor și în timpul folosirii lor a apărut o serie de probleme, și anume:

— compatibilitatea diferitelor substanțe chimice toxice cu diferite îngrășăminte;

— stabilitatea și acumularea substanțelor toxice în sol;

— obținerea unor amestecuri omogene;

— influența substanțelor fitofarmaceutice asupra microflorei și faunei, la introducerea lor în sol;

— data aplicării (data optimă de aplicare a amestecurilor poate diferi de cea a aplicării individuale).

Pentru amestecarea îngrășămintelor cu mijloace chimice pentru protecția plantelor trebuie să se țină seama de anumite criterii de compatibilitate și omogenitate. Criteriul compatibilității este determinat, pentru produsul insectofungicid, de stabilitatea chimică, în funcție de *p*H și de temperatură.

S-a studiat mult compatibilitatea insecticidelor cu îngrășămintele [33], [34]. Datele privesc în special DDT și Aldrin.

Următoarele îngrășăminte citate în literatura de specialitate sînt compatibile cu Aldrin:

Îngrășăminte complexe — 3—12—12
5—20—20
6—10—4
7—11—5
10—10—10
10—12—8
10—16—8*b*
10—20—0
12—24—0
Fosfați de amoniu (mono și biamoniacal).
Sulfat de amoniu.
Superfosfat simplu și concentrat.

Insecticidele organice clorurate (HCH, DDT) influențează, în primul rînd, asupra metabolismului hidraților de carbon [32]. Insecticidele cu un conținut de rodanură influențează asupra metabolismului proteinelor, iar unele substanțe organofosforice (Mercaptofos) inhibă activitatea fermentului cupru — proteină. De aici rezultă că amestecurile trebuie realizate cu un îngrășămînt care să-și mențină rolul de element nutritiv în amestec cu substanța fitofarmaceutică.

Bogdarina și colaboratorii [32] au arătat că în cazul amestecurilor cu substanțele organice clorurate este nevoie de o alimentare mărită cu fosfați, deoarece în metabolismul hidraților de carbon participă activ fosfații. Aceștia restabilesc dirijarea sintetică a metabolismului, respectiv transformarea monozaharidelor în dizaharide. Aceste concluzii au fost obținute din studiul influenței HCH și DDT asupra intensității pătrunderii substanțelor minerale, și în primul rînd a fosforului, în plantă. Cercetările au fost efectuate cu fosfor radioactiv la amestecurile conținînd HCH introduse în sol și cu DDT, la cele aplicate extraradicular.

Bogdarina și colaboratorii au studiat și dinamica conținutului de azot în legătură cu stimularea creșterii și acțiunea fitocidă a insecticidelor.

S-a constatat că, sub influența unor cantități toxice de HCH, pătrunderea azotului în plante se micșorează; adăugarea fosfatului în amestec înlătură acțiunea de frînare a amestecului, și cantitatea de azot din frunze aproape nu diferă de aceea de control (experiențe cu grîu Diamant la aplicarea concomitentă a semințelor pudrate cu HCH 12% cu azotat de amoniu).

Îngrășămintele cu azot în combinație cu HCH provoacă și o altă reacție a celulei vegetale: micșorarea viscozității protoplasmei și creșterea presiunii osmotice a vacului celular.

Particularitățile acțiunii diferitelor amestecuri de îngrășăminte și substanțe fitofarmaceutice care se manifestă în pătrunderea neidentică a fosforului și azotului în plantă și în activitatea diferită a proceselor sintetice ale metabolismului hidraților de carbon și proteinelor se reflectă în ambele cazuri asupra productivității plantelor.

S-a constatat că aplicarea în sol a superfosfatului cu hexacloran a mărit recolta grîului cu 9—27%, în comparație cu aplicarea separată a îngrășămîntului. De asemenea, recolta de cartofi a fost pozitiv influențată, constatîndu-se o creștere prin adăugare de DDT la superfosfat de 22% [32].

Intensificarea acțiunii de stimulare nu se observă însă la amestecurile cu insecticidele organofosforice, constatîndu-se că adăugarea de M-74 aproape că nu schimbă caracterul reacției plantelor față de acțiunea substanței toxice.

Stabilitatea unor insecticide în amestecurile cu îngrășăminte s-a studiat asupra unui număr de amestecuri de îngrășăminte și insectofungicide la 30 și la 100°C. S-au folosit procedeul cromatografic, pentru a detecta apariția produselor de degradare, și analizele clorului organic, pentru a determina descreșterea în conținutul acestuia.

S-a constatat că cele mai multe amestecuri au o bună stabilitate cel puțin o lună la 30°C, cu pierderi de clor variind de la cantități neglijabile la mai mult de 50% după opt luni. La 100°C aproape toate amestecurile au fost nestabile, cu circa 20% pierderi în clor organic în primele 24 ore [22].

Creamer și Lamont [16] au observat următoarele schimbări la amestecurile conținînd un singur insecticid:

— amestecurile Aldrin și superfosfat au prezentat convertirea Aldrinului într-un produs halogenat, atît la 30 cît și la 100°C;

— amestecurile Aldrin și superfosfat au arătat la 100°C peste 10% descompunere în alți produși halogenați.

Pierderile de insecticid la 30°C, măsurate prin descreșterea conținutului de clor organic, cresc cu prelungirea timpului de depozitare.

Cele mai stabile amestecuri au fost cele cu Metoxiclor ($C_{16}H_{15}Cl_3O_2$), după care urmează Aldrin și Dieldrin, aproape echivalente, apoi DDT, Heptaclor, Endrin și Clordan.

Pierderile de clor au variat de la neglijabil la Metoxiclor la circa 24% la Clordan, după opt luni de păstrare.

Din punctul de vedere al îngrășămintelor folosite, cele mai mici cantități de clor organic pierdut au fost observate la amestecurile cu uree, azotat de amoniu, sulfat de amoniu și fosfat de amoniu.

Cele mai stabile amestecuri au fost cele cu clorură de potasiu și cele complexe 5—20—20, urmate de sulfatul de potasiu și magneziu și superfosfatul amonizat; urmează apoi cele complexe 8—16—16.

Cele mai instabile au fost amestecurile cu: superfosfat simplu și cele complexe 5—10—5, urmate de cele complexe 10—20—0.

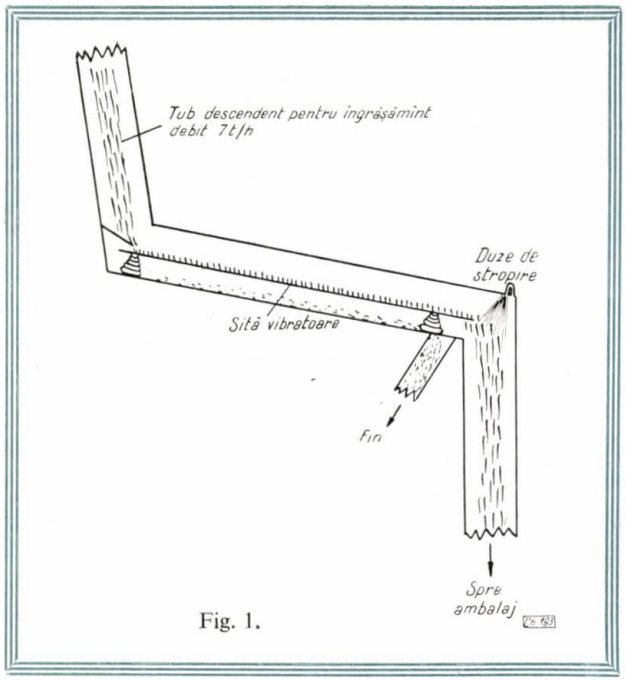


Fig. 1.

La 100°C cele mai mari pierderi au arătat amestecurile cu Endrin (25%) și cele mai mici cele cu DDT (18%).

Concluziile cercetărilor efectuate în S.U.A. privind stabilitatea amestecurilor de insectofungicide cu îngrășăminte arată că cel mai stabil amestec este cel cu clorură de potasiu, și cel mai nestabil—cel cu superfosfat simplu.

Trebuie luată în considerare posibilitatea reacțiilor chimice dintre componenții amestecurilor, ceea ce poate duce la micșorarea activității toxice și la înrăutățirea proprietăților nutritive ale amestecului.

S-a stabilit [32] că DDT este stabil în amestecul cu unele îngrășăminte, însă este distrus rapid în prezența calcarului dolomitic și a compușilor de fier.

Numeroase insecticide (cu excepția Aldrin și Dieldrin) pierd activitatea într-un mediu alcalin și pot fi amestecate numai cu săruri neutre sau slab acide. B e n t z arată că sărurile metalice pot accelera descompunerea insecticidelor organice clorurate.

L u j e ț k i [4] observă, la amestecarea superfosfatului cu zeama bordeleză, că acidul fosforic solubil în apă trece în compuși insolubili în apă, neasimilabili de către plantă.

I n d e n k o [21] constată că, amestecînd cu îngrășăminte zeama bordeleză sau zeama de Burgundia, pătrunderea fosforului în plantă scade și ajunge la concluzia că cea mai favorabilă combinație o dă dinitrorodanbenzenul. În acest caz se observă atît o pătrundere intensă a fosforului în plantă și o creștere a recoltei, cît și păstrarea unei toxicități mari a fungicidului față de dăunători.

M a ț k o v și B e l e v k a i a consideră că, în urma reacției chimice dintre stimulatorii de creștere și îngrășăminte, poate avea loc distrugerea completă sau parțială a componenților amestecului. Ei au stabilit că heteroauxina și sarea ei potasică se distrug rapid la amestecarea cu superfosfat. (După patru ore de la alcătuirea amestecului s-au păstrat numai aproximativ 50% din stimulator.) Totuși, amestecul superfosfat cu acid 2,4-diclorfenoxiacetic s-a dovedit a fi stabil chiar la păstrare îndelungată.

Se presupune că pierderile în activitatea insecticidă din amestecuri pot fi rezultatul volatilizării, rearanjării moleculare de la o formă toxică la o formă inactivă și descompunerii insecticidului. Volatilizarea insecticidului nu pare să aibă consecințe apreciabile. Rearanjarea moleculară este fenomenul cel mai important în amestecuri.

Insecticidele relativ complexe, Aldrin, Clordan, Dieldrin și Heptaclor, cît și alți derivați ai ciclopentadienei folosite în amestecuri nu duc la pierderi de clor, ci la inactivarea insecticidă, datorită rearanjării moleculare.

Descompunerea insecticidului se observă la DDT și Metoxiclor, care pierd 1 mol de HCl la 1 mol insecticid. Endrin în superfosfat și Heptaclor pierd 3 atomi [35].

M e t c a l f arată că stabilitatea anumitor insecticide poate fi mărită prin încorporarea unor stabilizatori [35]. Stabilitatea amestecurilor nu este în general influențată de aciditate, cu excepția amestecurilor Endrin — superfosfat.

Produsele alcaline pot descompune insecticidele sensibile la alcalii, cum ar fi DDT.

Uniformitatea distribuției toxicului în amestecurile de insectofungicide și îngrășăminte a fost de asemenea mult cercetată [22].

S-a constatat că amestecurile făcute cu soluții au fost mai uniforme decît cele făcute cu suporți solizi.

Lucrări deosebit de importante au fost efectuate cu privire la influența amestecurilor asupra microflorei, respectiv asupra proceselor microbiologice în sol, de care este legată fertilitatea lui. Astfel, se arată că HCH exercită o acțiune fitocidă asupra microflorei, pe cînd DDT nu are nici o influență. Alte preparate, cum ar fi Toxafen, influențează pozitiv dezvoltarea bacteriilor și a ciupercilor.

La introducerea în sol a amestecurilor este necesar să se cunoască cantitatea remanentă de substanță toxică în sol, pentru a se preveni pericolul acumulării unor cantități în sol care ar dăuna producției agricole.

Insecticide în amestec cu îngrășăminte

Amestecuri de insecticide solide cu îngrășăminte

Preparatele de sinteză dienică (Heptaclor, Aldrin, Dieldrin, Clordan, Endrin) au fost cele mai studiate.

Cercetările efectuate pînă în prezent [3], [20], [32] arată că insecticidele cele mai potrivite pentru alcătuirea amestecurilor sînt Aldrin și Heptaclor. Cu toată eficacitatea mare a HCH, Lindan, Clordan și DDT, aceste preparate se folosesc mai rar pentru amestecuri din cauza influenței lor posibile asupra variației proprietăților organoleptice ale produselor agricole obținute pe soluri tratate cu aceste preparate. De aceea, HCH și Lindan se folosesc în amestec cu îngrășăminte, mai ales la plante decorative. Mult mai rar se întîlnesc amestecuri cu insecticidele organofosforice și cu nematocide.

Dintre îngrășămintele în amestecuri au fost incluse mai ales N, P, K. J a c o b [34] arată că 71% din toate amestecurile au conținut toate cele trei substanțe nutritive, 11% au cuprins N și P și 12% au cuprins P și K.

Se menționează [32] că în prezent amestecurile de insecticide—îngrășăminte se folosesc numai pe un număr limitat de culturi, și cel mai răspîndit amestec este Aldrin — NPK, folosit pentru porumb, împotriva paraziților dăunători din sol (viermele sîrmă).

După indicațiile din literatura de specialitate [26], s-au propus:

— amestecarea granulelor de Aldrin cu îngrășăminte solide (proces continuu sau discontinuu);

— impregnarea îngrășămîntului maturizat (superfosfat) cu o soluție de Aldrin.

Este important să se facă o amestecare intensă pentru a se obține o distribuție uniformă de Aldrin în masa îngrășămîntului.

Insecticidul Aldrin se încorporează astăzi prin două metode:

a) Încorporarea sub formă de praf cu un îngrășămînt de asemenea sub formă de praf, care poate fi transformat într-o formă granulată.

b) Impregnarea granulelor finite înainte de a intra în depozit, prin stropirea lor cu o soluție de Aldrin.

Ultima metodă pare mai economică, dar în anumite împrejurări prima metodă poate fi adaptată mai bine la o producție discontinuă în autoclave mici, de compoziție variată.

Metoda a. Se folosește Aldrin 10% praf (doza 8—16 kg/ha). Folosirea unor concentrații mai mari de Aldrin, cu toate că este mai economică, nu dă rezultate în practică, întrucît nu se realizează amestecuri omogene.

O cantitate de praf este amestecată cu componenții îngrășămîntului pulverulent, după care amestecul este stropit cu apă rece, în timp ce trece într-un cilindru înclinat deschis; cantitățile de apă folosite trebuie să fie suficiente pentru a ridica conținutul de apă de la 4 la 15%. Prin trecerea printr-un tambur rotativ, materialul capătă o formă granulată. Materialul granulat este prins într-un vas sub granulator.

Granulele sînt apoi trecute printr-un uscător cu aer, reducîndu-se umiditatea la 4 — 5%. Temperatura nu trebuie să treacă de 94°C; granulele părăsesc granulatorul la circa 82—88°C și sînt răcite la circa 21°C.

Metoda b. Conform acestei metode, insecticidul Aldrin nu intră în contact cu granulele decît după procesele de uscare și răcire.

Nu este indicată adăugarea insecticidului la îngrășămîntul nematurizat, pentru că încălzirile ce au loc în timpul operației de maturizare pot da loc la pierderi prin volatilizare.

Se preferă, în general, tehnica impregnării îngrășămîntului cu soluție de Aldrin, acest procedeu ducînd la un minimum de stratificare de Aldrin și reducînd pierderile de Aldrin sub formă de praf.

Aldrin este toxic pentru animalele cu sînge cald, ca și alte insecticide clorurate (DDT, Clordan, Lindan, Toxafen, Heptaclor), și este absorbit prin piele (cea mai ușoară metodă și posibilitate de intoxicare). De aceea sînt necesare ventilații puternice în fabrici, pentru a înlătura orice praf. Tot atît de periculoasă este mînuirea soluțiilor de Aldrin.

Concentratele emulsionabile sînt cele mai potrivite pentru a fi aplicate o dată cu soluțiile de îngrășăminte [9]. Concentratele emulsionabile conțin de obicei materialul dizolvat într-un solvent. În această soluție se adaugă un emulgator pentru a permite emulsionarea în apă.

Aldrin și Heptaclor în soluție pot fi ușor amestecate cu îngrășămintele.

Ierbicidul 2,4-D și esterii respectivi au acționat bine cu soluțiile de îngrășăminte cu azot, dar nu toți esterii sînt compatibili cu aceste soluții.

Extraradicular s-au aplicat la cacao [30] îngrășăminte cu insecticide, fungicide și stimulatori de creștere.

Au dat rezultate soluțiile cu uree 5%, KNO_2 2%, acid ortofosforic 0,1—0,5% și KCl 3% în amestec cu insectofungicide, cu o reducere a costurilor de 10%. Insectofungicidele au o acțiune mărită prin amestecare cu uree; acidul ortofosforic și KCl măresc durata vieții plantelor.

Ierbicide în amestec [27]

În U.R.S.S. [11] s-au aplicat amestecuri de 2,4-D și îngrășăminte minerale (600—800 g 2,4-D, 6—8 kg azotat de amoniu și 15 kg superfosfat pe hectar) pentru combaterea dăunătorilor la porumb.

Încă din anul 1952 (la sovhozul Kustanaisk), aplicarea a fost extraradiculară, și pe suprafețele tratate s-a constatat o cantitate de 24 mil. de buruieni, pe cînd pe cele netratate 900 mil.

S-au distrus complet:

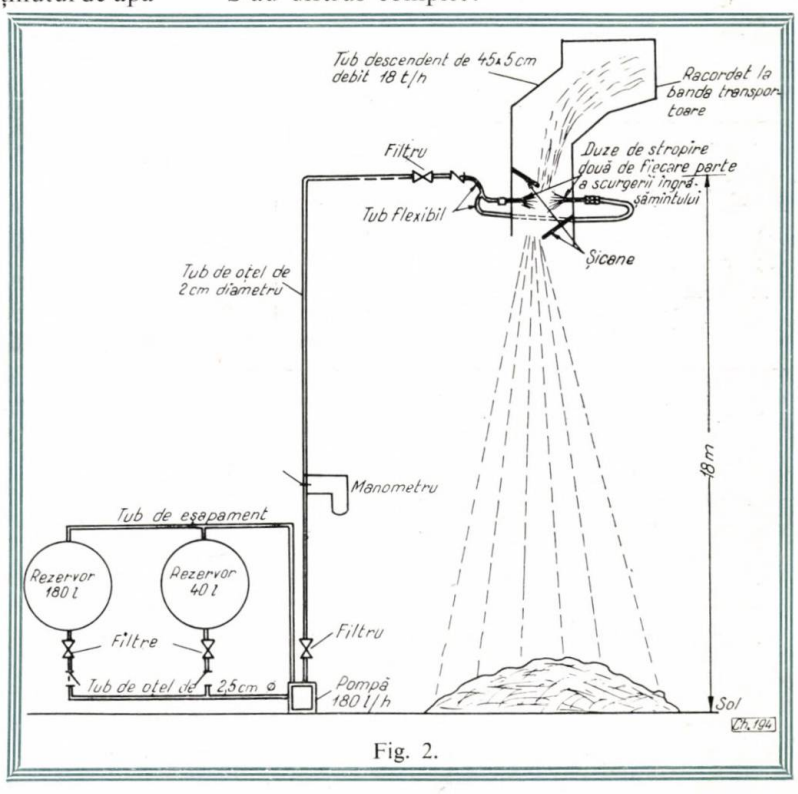


Fig. 2.

Stirul *(Amarantus)*; Susaiul *(Soncus)*; Loboda *(Atriplex)*; Punguliţa *(Thlaspi perfoliatum)*; Hrişca deasă *(Fagopyrum sagetatum)*; Troscotul *(Polygonum* sp.*)*; Laptele cîinelui *(Euforbia)*; Pălămida *(Cyrsuisa arvense)*; Lăptuca *(Lactuca)*; Lînăriţa *(Linaria)*; Scaiul dracului *(Eringium camp)*; Pelinul *(Artemisia)*.

S-a constatat, de asemenea, că pe suprafeţele tratate cantitatea de masă verde a fost de 207,4 g/ha, pe cînd pe cele netratate numai de 76,3 g/ha.

Greutatea seminţelor de buruieni a fost, pe suprafeţele tratate, de 22 g, iar pe cele netratate, de 2 875 g/m². În anul 1956 s-au tratat 7 000 ha cu ajutorul a două avioane.

S-au aplicat şi la culturile de grîu amestecuri de 2,4-D cu îngrăşăminte minerale [1], extraradicular, cu ajutorul avioanelor.

Superfosfatul dizolvat în apă (în 100 l apă) a fost păstrat 15—20 ore, iar azotatul de amoniu şi clorura de potasiu au fost adăugate în soluţie cu 2,4-D, înainte de încărcarea avionului.

S-au aplicat 1,2—1,5 kg 2,4-D în cîmpurile puternic invadate; 0,8—1,0 kg în cele mediu invadate; 0,5—0,7 kg în cele slab îmburuienite.

S-au obţinut sporuri de recoltă de: 3—4 q/ha în anul 1951, 2,9 q/ha în anul 1952, 3,8 q/ha în anul 1953, 2,2 q/ha în anul 1954.

În anul 1954 s-au amestecat:

— 0,8 kg/ha 2,4-D cu 69% substanţă activă;
— 10 kg/ha azotat de amoniu;
— 15 kg/ha superfosfat, diluate cu 100 l apă.

Pelinul, susaiul, cînepa sălbatică s-au deformat.

În tabela 2 se arată acţiunea ierbicidului 2,4-D în amestec cu îngrăşăminte minerale asupra buruienilor din culturile de grîu.

Tabela 2

Buruieni	Numărul buruienilor la m²		
	înainte de stropire	după stropire cu 2,4-D	după stropire cu amestec
Susai *(Soncus)*	131	79	0
Lînăriţă *(Linaria)*	8	0	0
Troscot *(Polygonum* sp.*)*	5	3	0
Volbură *(Convulous arvenses)*	6	5	2
Pelin *(Artemisia* sp.*)*	2	2	0
Ştevie *(Astrantia* sp.*)*	2	0	0
Guşa porumbului *(Silene* sp.*)*	2	0	0
Cînepa sălbatică *(Canabis sativa)*	8	0	0
Alte buruieni	4	2	0

S-a constatat de asemenea că recolta a fost cu 2,2 q mai mare decît la martor, la tratarea cu ierbicid, şi cu circa 4,6 q, mai mare la tratarea cu amestec.

Fungicide

Studii sovietice [21] arată că amestecînd pentru tratare extraradiculară 2% superfosfat, 0,5% uree şi dinitrorodanbenzen acţiunea asupra ciupercii *Fusicladium dendriticum* nu a fost diminuată. O soluţie de 6% superfosfat cu zeamă bordeleză a făcut să descrească toxicitatea zemei bordeleze.

În ţara noastră [24] s-au făcut stropiri combinate pentru combaterea manei şi pentru îngrăşarea viţei de vie la staţiunile viticole Odobeşti şi Valea Călugărească. Ca fungicid s-a folosit de asemenea zeama bordeleză 0,5—0,75% în amestec cu:

macroelemente:

— azotat de amoniu 0,2%;
— superfosfat 0,5%;
— sare potasică 0,5%;

microelemente:

— acid boric 0,05%;
— sulfat de zinc 0,05%;
— sulfat de mangan 0,05%;
— sulfat de fier 0,05%;
— clorură de cobalt 0,02%.

Experienţele au arătat că zeama complexă nu are însuşiri fizice inferioare zemei bordeleze obişnuite.

Micro- şi macroelementele nu micşorează efectul fungicid al zemei bordeleze. S-au înregistrat sporuri mari de recoltă şi o îmbunătăţire a calităţii mustului (concentraţie sporită de zahăr).

★

Combinarea substanţelor fitofarmaceutice cu îngrăşăminte are importanţă nu numai ca mijloc de creştere a recoltei, dar şi pentru faptul că poate exercita o influenţă pozitivă asupra eficacităţii tehnice a insecticidului folosit.

Rezultatele mai multor cercetări efectuate în U.R.S.S. [32] dovedesc intensificarea acţiunii pozitive a substanţelor organice clorurate în doze insecticide asupra creşterii, dezvoltării şi recoltei plantelor la care s-a aplicat amestecul. La adăugarea fosfaţilor la doze puţin mărite de substanţe fitofarmaceutice organice clorurate se poate provoca, în loc de acţiune de inhibare, o activitate de stimulare.

S-a calculat că prin acţiunea concomitentă a îngrăşămintelor şi substanţelor fitofarmaceutice efectul de stimulare creşte cu mai mult de două ori, faţă de acţiunea pozitivă independentă a substanţelor fitofarmaceutice respective.

Concluzia cercetărilor sovietice asupra amestecării insecticidelor organice clorurate (HCH şi DDT) cu fosfaţi are o deosebită importanţă practică. Dirijarea metabolismului spre sintetizarea unei cantităţi mari de dizaharide duce la creşterea suplimentară a recoltei, ceea ce nu s-a observat la amestecarea cu azotatul de amoniu.

Necesitatea diferenţierii îngrăşămintelor la aplicarea lor complexă cu insecticide este confirmată şi de experienţele care au arătat că diferite insecticide organice (clorurate şi fosforice) trebuie combinate numai cu acele îngrăşăminte a căror necesitate apare la aplicarea substanţei toxice. De exemplu, dacă insecticidele organice clorurate schimbă în primul rînd metabolismul hidraţilor de carbon, cele organofosforice nu exercită o astfel de acţiune, iar substanţele cu un conţinut de rodanură acţionează asupra metabolismului proteinelor. Acest lucru influenţează asupra necesarului diferenţiat în nutriţia plantelor. De aceea nu se recomandă amestecarea insecticidelor organofosforice cu superfosfaţi.

S-a constatat că mai favorabilă este amestecarea substanţelor organofosforice cu microelemente, şi în special cu cupru, care intră în compoziţia unor fermenţi, ca ascorbinoxidaza [32].

Întrucît procentele de insecticid aplicate nu depăşesc cîteva kilograme pe hectar, folosirea îngrăşă-

mintelor ca transportor are avantajul reducerii prețului de cost, al uniformității de distribuție, mărind potențialul economic în totalul aplicării [16].

Principalul avantaj este însă economia de timp.

Se pune însă problema acumulării în sol a reziduurilor acestor substanțe. Această acumulare a fost cercetată din anul 1949 și s-a constatat că culturile cercetate reacționează diferențiat la aplicarea în sol a DDT, HCH, Clordan, în funcție de tipul solurilor. De exemplu, soluri cu un conținut mare de substanță organică par a arăta o toxicitate reziduală mai redusă. Se observă de asemenea o diferențiere a acțiunii diferitelor insecticide în funcție de tipul solului [20].

Problema amestecării unei cantități relativ mici de substanță fitofarmaceutică, în mod uniform, într-o cantitate mare de îngrășământ solid pune probleme de condiționare deosebit de importante, precum și probleme de securitate și protecția muncii inerente manipulării materialelor toxice.

Creșterea deosebit de importantă a folosirii îngrășămintelor lichide a accelerat și tendința de fabricare a produselor îngrășăminte—substanțe fitofarmaceutice.

O emulsie de substanțe fitofarmaceutice poate fi repede combinată în momentul aplicării cu o soluție de îngrășăminte lichide, fără probleme de aglomerare, deteriorare etc.

În special folosirea combinațiilor lichide din îngrășăminte cu ierbicide a fost în ultimul timp mult experimentată [23]. De exemplu, amestecuri ierbicide—îngrășăminte au dat rezultate bune la fînețe în California.

S-a constatat că un agregat de aplicare aeriană a ierbicidului 2,4-D lucrează mai eficient cînd se adaugă o mică cantitate de îngrășământ cu azot.

În S.U.A. se prevede o mai mare dezvoltare a folosirii îngrășămintelor lichide în amestec cu 2,4-D și esteri 2,4,5-T. Agregatele de împrăștiat trebuie însă să fie prevăzute cu un agitator.

Amestecurile lichide permit o dispersie mai ușoară a unei cantități mici de substanță fitofarmaceutică într-un volum mare de produs.

Alt avantaj al amestecurilor lichide îl constituie faptul că adăugarea insecticidului sau a ierbicidului se poate face în momentul aplicării, ceea ce nu este posibil cu cele solide. În R. P. Polonă [32] s-au făcut încercări cu un îngrășământ lichid format din azotat de amoniu 60%, uree 16% și apă, la care s-a adăugat 1,3% sare de sodiu a acidului diclorfenoxiacetic (ierbicid).

S-au obținut rezultate bune în cazul dozării de 150 l/ha, în contra buruienilor (experimentările Institutului de protecția plantelor din Sosnitovaț), la ovăz. Bîcikovski a făcut experimentări la Institutul de culturi și îngrășăminte din Bîdgoșci, la grîu năpădit de buruieni, mai ales păpădie *(Taraxacum officinalis)* și albăstrea *(Centaurea cyanus)*, obținînd o creștere a recoltei de grăunțe cu aproximativ 15 q/ha, constatîndu-se o eficacitate înaltă a amestecului.

S-au făcut încercări și cu amestecuri de îngrășăminte cu insecticide cu următorul conținut:

- azotat de calciu + amoniac + 2,7% Gamatox 33%;
- azotat de calciu + amoniac + 6% Gamatox 33%;
- superfosfat + 2% Gamatox 33%;
- superfosfat + 6% Gamatox 33%;

obținîndu-se bune rezultate de către Institutul de sinteză chimică din Glivice.

În țara noastră vor fi luate în considerare, în cercetările propuse institutelor de cercetări ale Ministerului Petrolului și Chimiei și ale Consiliului Superior al Agriculturii, atît amestecurile de îngrășăminte cu microelemente cît și amestecurile complexe care conțin îngrășăminte de bază și substanțe fitofarmaceutice și microelemente.

Bibliografie

1. Kovtaniuk, K. M. Tratarea culturilor de grîu de primăvară cu preparatul 2,4-DU în amestec cu îngrășăminte minerale. În: Zemledelie, nr. 1, ian. 1955, p. 106.
2. Mix Pesticides with Fertilizer? În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **3**, nr. 9, sept. 1955, p. 724—725.
3. Eden, W. G. Insecticide-fertilizer mixture recommendations in Alabama. În: Agricultural Chemicals, **11**, nr. 5, april, 1956, p. 63.
4. Lujeţki, S. M. Aplicarea îngrășămintelor cu fosfor suplimentar și extraradicular în amestec cu zeamă bordeleză. În: Vinodelie i vinogradstvo S.S.S.R., nr. 7, iul. 1956, p. 38.
5. Preparation de melanges liquides d'engrais et de composés pesticides. În: L'Ind. Chimique et le phosphate, nr. 474, ian. 1957, p. 30.
6. Klimaşevski, E. L. Aplicarea hexacloranului și a microelementelor. În: Zașcita Rastenii **2**, nr. 1, ian. 1957, p. 48—49.
7. Rollins, R. Z. Fertilizer or Pesticides? În: Farm, Chemicals **121**, nr. 8, aug. 1957, p. 21.
8. Gojmerac, W. L. Effects of formulations and rates of insecticides on sugarbeet. În: Journal Sci. of Food and Agricultura nr. 11, oct. 1957, p. 11, 135.
9. Hamashor, C. A. Diferite pesticide folosite ca adaos la îngrășăminte. În: Agricultural Chemicals, **13**, nr. 1, ian. 1958, p. 32—34.
10. Nikiforov, A. M. Aplicarea ierbicidelor în străinătate. În: Zemledelie **6**, nr. 5, mai 1958, p. 91—92.
11. Kovtaniuk, M. S. și Garbunova, S. P. Aplicarea ierbicidelor în amestec cu îngrășămintele minerale. În: Zemledelie, **6**, nr. 5, mai 1958, p. 66.
12. Mark, John. Be safe with Fertilizer pesticides mixtures. În: Farm. Chemicals **121**, nr. 9, sept. 1958, p. 20.
13. Fertilizer-nematocide combinations. În: Manufacturing chemist, nr. 1, ian. 1959, p. 27.
14. Simuzik, Z. Amestecurile îngrășăminte-pesticide. Realizările lucrărilor din R. P. Polonă. În: Lucrările Conferinței internaționale din mai 1958 — Moscova. Traducere ICECHIM, p. 237.
15. Pesticides in Fertilizers. În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **7**, nr. 1, ian. 1959, p. 15—16.
16. Creamer, R. M. și Lamont, T. G. Stability of certain insecticides in mixtures with fertilizers. În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **7**, nr. 2, febr. 1959, p. 107.
17. Kilgore, S. S. A progressive farm store (pesticide and fertilizer mixing). În: Agricultural Chemicals **14**, nr. 5, mai 1959, p. 32—34.
Salz, E. și Lindner, P. Progrese în folosirea amestecurilor lichide de îngrășăminte și pesticide. În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **7**, nr. 8, aug. 1959, p. 540—543.
18. Cairaschie, F. A. L'amelioration quantitative et qualitative de la production agricole par l'application des traitements pesticides et herbicides. În: L'Ind. chimique et le phosphats **46**, nr. 506, sept. 1959, p. 286.
19. Schwer, E. W. Incorporation de microelemente, d'insecticides et d'herbicides dans les engrais composés. În: L'Ind. chimique et le phosphate, nr. 12, dec. 1959, p. 385.
20. Sauchelli, V. Fertilizer, Insecticides and Soil Fertility. În: Agricultural Chemicals **15**, nr. 3, aug. 1960, p. 47.
21. Indenko, J. F. Tratarea extraradiculară a coacăzelor negre și posibilitatea tratării lor cu fungicide. În: Fiziologhiia Rastenii, nr. 7, iul. 1960, p. 198—206.
22. Creamer, R. M. Homogenity of Fertilizer. Pesticide Mixture. În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **9**, nr. 1—2, ian.—febr. 1961, p. 26—29.
23. Fertilizer — Herbicide Combinations meeting with mixed reactions. În: Agricultural Chemicals **16**, nr. 3, mart. 1961, p. 28.
24. Rafailă, C. Stropiri combinate pentru combaterea manei și îngrășarea viței de vie. În: Grădina, via și livada, **10**, nr. 5, mai 1961, p. 53—55.
25. Slack, A. V. Problems in adding secondary and trace elements and pesticides to liquid fertilizers. În: Commerc. Fertilizers **100**, nr. 4, apr. 1960, p. 24, 25, 27.
26. Handbook of Aldrin, Dieldrin and Endrin Formulations. Shell Chemic. Corp., Ed. II, New York, 1959.
27. Timofeev, A. T. și Andreeva, A. F. Aplicarea ierbicidelor în amestec cu îngrășăminte minerale. În: Udobrenie i urojai, nr. 1, ian. 1960, p. 58.
28. Hay, J. R. și Quellette, G. F. Rolul îngrășămintelor și al aplicării 2,4-D în combaterea buruienilor la pășuni. În: Canad. J. Plant Sci. (Canada) **39**, nr. 3, iun. 1959, p. 278—283.
29. Bamberg, K. Combined application of trace elements and seed mordants. În: Z. für Düngung, **86**, nr. 2, 1959, p. 170.
30. Naundorf, G. Neue Düngungsmethoden — beim Cacao. În: Gordian **58** (459), p. 9—12.
31. *** Prospect Biddle, Sawyer Co. London, 1961.
32. Bogdarina, A. A. Bazele fiziologice ale acțiunii insecticidelor asupra plantelor. Ed. Selhozgizdat, Leningrad—Moscova, p. 192.
33. Burry, R. C. Survey of Fertilizer — Pesticide mixture used for food groops use only. Virginia Dep., Dw. Chem., Redmond Va. 1956.
34. Folckemer, F. B., Johnsohn, M. R. și Loeffler, W. S. Preparation and stability of Aldrin — Fertilizer Mixtures. În: Journal of Agricultural and Food Chemistry **4**, nr. 3, mai 1955, p. 619.
35. Metcalf, N. Organic insecticids. Ed. Interscience nr. 4, 1961, p. 130.

RECTIFICAREA AMESTECURILOR LICHIDE PARȚIAL MISCIBILE

Mariana Esayan

Numeroase sisteme lichid—lichid de importanță industrială, ca, de exemplu anilină — apă, fenol — apă furfurol — apă etc., fac parte din clasa lichidelor parțial miscibile.

Deși prezintă în general anomalii cu urmări importante asupra procedeelor de separare în componenți prin rectificare, aceste sisteme sînt puțin studiate în literatura de specialitate.

Lucrarea de față își propune să sistematizeze materialul documentar existent și să completeze lacunele acestuia cu privire la calculul tehnologic al separării amestecurilor parțial miscibile.

De asemenea, în lucrare se stabilesc schema de separare a amestecurilor de tip neeutectic și calculul tehnologic al acestei separări.

1. Considerații generale

Fie un amestec parțial miscibil format din componenții *A* și *B*. Pornind de la lichidul *A* în stare pură și adăugînd, la temperatură constantă, cantități mici din lichidul *B*, la început *B* se dizolvă în *A* formînd o singură fază lichidă. Continuînd adăugarea lui *B* la un anumit moment apare încă o fază lichidă. Conform legii fazelor, sistemul devine univariant: presiunea și compoziția celor două faze lichide și ale fazei de vapori coexistente sînt determinate. Fazele lichide sînt soluții saturate ale unui component în celălalt, și adăugarea în continuare a componentului *B* schimbă numai cantitățile relative dintre cele două faze lichide. Cînd compoziția totală a lichidului corespunde soluției saturate de *A* în *B*, adăugarea de cantități suplimentare de *B* provoacă dispariția celei de-a doua faze lichide. Rămîne o fază lichidă unică, care este o soluție de *A* în *B*.

Compoziția celor două soluții saturate, în echilibru, variază cu temperatura. În cele mai multe cazuri, cînd temperatura crește, compozițiile celor două faze se apropie și, în final, devin identice. Temperatura și compoziția corespunzătoare constituie coordonatele « punctului critic ». Deasupra punctului critic există o singură fază lichidă.

2. Echilibrul lichid — vapori în sistemele lichide parțial miscibile

Clasificarea lichidelor parțial miscibile

Există două categorii de sisteme parțial miscibile, care se deosebesc prin diagrame de presiuni de vapori, diagrame de fierbere și diagrame de echilibru caracteristice.

Lichidele din grupa I se caracterizează prin următoarele particularități:

— în zona de nemiscibilitate, presiunea vaporilor în echilibru cu cele două faze lichide este mai mare decît presiunile de vapori ale componenților în stare pură;

— temperatura de fierbere corespunzătoare acestei zone este constantă, indiferent de compoziția totală a lichidului, și mai mică decît tem-

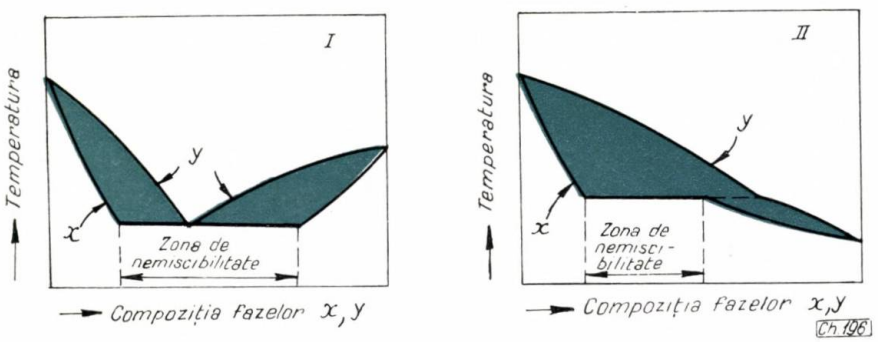


Fig. 1. Izoterme de fierbere și condensare.

peratura de fierbere a componenților puri;

— compoziția vaporilor în echilibru cu cele două faze lichide coexistente este constantă și are o valoare intermediară între compozițiile celor două faze lichide. Curba de echilibru intersectează deci diagonala diagramei.

Prin analogie cu unele aliaje care prezintă caracteristici asemănătoare, lichidele din grupa I se numesc « eutectice ».

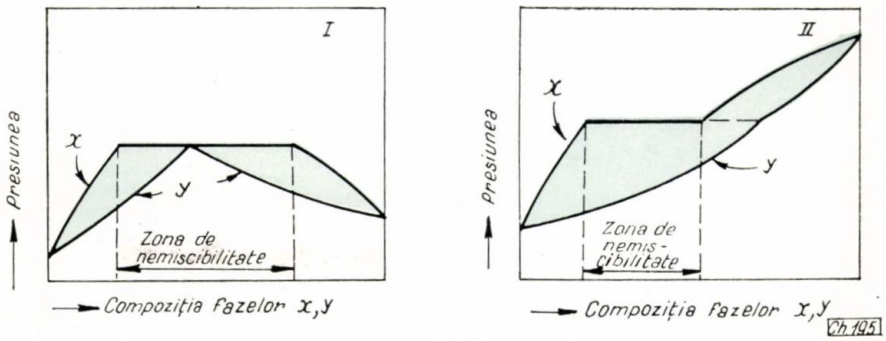


Fig. 2. Izobare de fierbere și condensare.

L i c h i d e l e d i n g r u p a a II-a, care, în opoziție cu cele descrise mai sus, se numesc « neeutectice », prezintă următoarele particularități:

— în zona de nemiscibilitate, presiunea vaporilor în echilibru cu cele două faze lichide este cuprinsă între presiunile de vapori ale componenților;

— amestecul neomogen al celor două faze lichide fierbe la o temperatură constantă, cuprinsă între punctele de fierbere ale componenților puri;

— compoziția vaporilor în echilibru cu cele două faze lichide este constantă și mai mare decît concentrațiile acestora. Curba de echilibru nu intersectează deci diagonala diagramei de echilibru lichid — vapori.

În figurile 1, 2 și 3 sînt reprezentate diagramele caracteristice presiune — compoziție, temperatură — compoziție și echilibrul lichid — vapori pentru cele două grupe de lichide parțial miscibile descrise mai sus. În figura 3 este reprezentat și un caz particular al grupei a II-a, caracterizat prin aceea că formează un azeotrop în afara zonei de nemiscibilitate.

Prin faptul că fierb la temperatură constantă și generează vapori de compoziție constantă, amestecurile parțial miscibile se aseamănă cu amestecurile azeotrope.

Spre deosebire de acestea însă, în cazul amestecurilor parțial miscibile neexistînd identitate între compoziția globală a lichidului și compoziția vaporilor, procesul de fierbere la temperatură constantă nu durează indefinit pînă la dispariția lichidului, ci încetează o dată cu ieșirea concentrației lichidului din limitele zonei de nemiscibilitate.

Fac excepție de la această comportare amestecurile parțial miscibile eutectice, de compoziție corespunzătoare intersecției curbei de echilibru cu diagonala. Acestea generează vapori de aceeași compoziție cu compoziția globală a lichidului, și deci fierb la temperatură constantă pînă la dispariția completă a lichidului. Compoziția individuală a celor două soluții saturate, coexistente, nu este însă identică cu compoziția vaporilor nici în acest caz. Din acest motiv, amestecurile eutectice de această compoziție particulară se numesc amestecuri « pseudoazeotrope ». Uneori se generalizează această terminologie, dîndu-se tuturor amestecurilor parțial miscibile, ceea ce nu este corect.

Calculul echilibrului lichid — vapori în sistemele parțial miscibile

Există două metode care permit calculul echilibrului lichid—vapori în sistemele parțial miscibile, atunci cînd nu există date experimentale asupra acestuia.

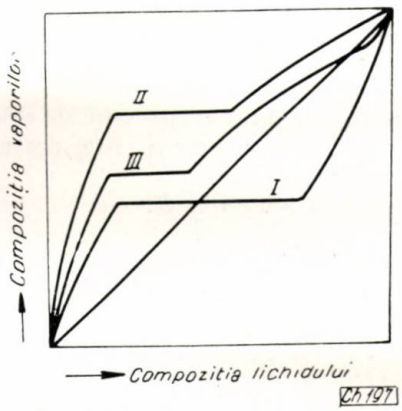


Fig. 3. Diagrama de echilibru lichid—vapori:
I — amestecuri eutectice; *II* — amestecuri neeutectice; *III* — amestecuri azeotrope neeutectice.

M e t o d a I aplică celor două soluții omogene care încadrează domeniul de nemiscibilitate legile soluțiilor ideale.

Acest mod de calcul este corect în cazul sistemelor cu solubilitate reciprocă mică a componenților.

Conform legilor soluțiilor ideale, solventului i se aplică legea lui Raoult, iar dizolvatului, legea lui Henry. Deci, în cazul soluției bogate în B (B—solvent și A—dizolvat), compoziția lichidului x_a și cea a vaporilor y_a se pot calcula din relațiile:

$$p_a = k_a x_a; \tag{1}$$

$$p_b = P_b (1 - x_a); \tag{2}$$

$$\pi = p_a + p_b = k_a x_a + P_b (1 - x_a); \tag{3}$$

$$x_a = \frac{\pi - P_b}{k_a - P_b} \tag{4}$$

$$y_a = \frac{p_a}{\pi} = \frac{k_a x_a}{k_a x_a + P_b (1 - x_a)} \tag{5}$$

x_a variază între zero (component B 100%) și x'_a (soluție saturată de A în B).

În mod similar, pentru soluția bogată în A (A—solvent, B—dizolvat) se poate scrie:

$$p_a = P_a x_a; \tag{6}$$

$$p_b = k_b (1 - x_a); \tag{7}$$

$$\pi = p_a + p_b = P_a x_a + k_b (1 - x_a); \tag{8}$$

$$x_a = \frac{\pi - k_b}{P_a - k_b}; \tag{9}$$

$$y_a = \frac{p_a}{\pi} = \frac{P_a x_a}{P_a x_a + k_b (1 - x_a)}. \tag{10}$$

x_a variază între x_a'' (soluție saturată de B în A) și 1 (component A 100%).

Ecuațiile (4), (5), (9) și (10) permit calcularea compoziției lichidului și a vaporilor în funcție de presiunea de vapori a componenților în stare pură și de constantele lui Henry. Necesitatea cunoașterii constantelor lui Henry poate fi evitată dacă se exploatează proprietățile speciale ale zonei de nemiscibilitate, și anume faptul că ambele lichide sînt în echilibru cu o fază de vapori unică, de aceeași concentrație, indiferent de proporțiile dintre cele două faze lichide.

Condiția de egalitate între compoziția vaporilor în echilibru cu cele două soluții saturate se reduce la egalitatea presiunilor parțiale p_a și p_b deasupra celor două soluții:

— pentru faza bogată în B:

$$p_a = k_a x_a' \tag{11}$$

$$p_b = P_b (1 - x_a'); \tag{12}$$

— pentru faza bogată în A:

$$p_a = P_a x_a''; \tag{13}$$

$$p_b = k_b (1 - x_a''); \tag{14}$$

Egalînd (11) cu (13) și (12) cu (14) se obține:

$$k_a = P_a (x_a''/x_a'); \tag{15}$$

$$k_b = P_b \left(\frac{1 - x_a'}{1 - x_a''}\right) \tag{16}$$

Cu ajutorul ecuațiilor menționate se poate calcula echilibrul lichid—vapori numai din datele de presiuni de vapori și datele de solubilitate.

Exemplul I. Se calculează echilibrul lichid—vapori pentru sistemul anilină—apă, la temperatura de 110°C.

Se dau:

— presiunea de vapori a apei la 110°C: $P_a = 1\,073$ mm col. Hg;

— presiunea de vapori a anilinei la 110°C: $P_a = 69{,}2$ mm col. Hg.

— concentrația apei într-o soluție saturată de apă în anilină la 110°C: $x_a' = 0{,}413$;

— concentrația apei într-o soluție saturată de anilină în apă la 110°C: $x_a'' = 0{,}9838$.

Cu ajutorul ecuațiilor (13) și (14) se calculează constantele lui Henry:

$$k_a = 1\,073 \frac{0{,}9838}{0{,}413} = 2\,560 \text{ mm col. Hg};$$

$$k_b = 69{,}2 \frac{0{,}587}{0{,}0162} = 2\,510 \text{ mm col. Hg}.$$

În tabela 1 sînt reproduse etapele de calcul al presiunii totale și compoziția vaporilor y_a în funcție de valorile x_a, alese arbitrar.

Rezultatele sînt reprezentate grafic în figura 4 (diagrama presiune—compoziție) și în figura 5 (diagrama de echilibru).

Metoda a II-a se bazează pe aplicarea ecuațiilor van Laar și pe cunoașterea din date experimentale a limitelor de solubilitate și a presiunilor de vapori ale componenților în stare pură.

Această metodă presupune că în cele două domenii de solubilitate care încadrează domeniul de nemiscibilitate, constantele ecuației van Laar sînt identice. Deși această ipoteză nu este întotdeauna exactă, estimarea echilibrului lichid—vapori prin această metodă este totuși mai corectă decît cea bazată pe legile lui Raoult și Henry.

Între constantele van Laar, coeficienții de activitate și fracțiile molare ale soluțiilor saturate se pot scrie următoarele relații:

$$\gamma_a' x_a' = \gamma_a'' x_a''; \tag{17}$$

$$\gamma_b' x_b' = \gamma_b'' x_b''; \tag{18}$$

$$T \ln \gamma_a' = B/(1 + A x_a'/x_b')^2; \tag{19}$$

$$T \ln \gamma_a'' = B/(1 + A x_a''/x_b'')^2; \tag{20}$$

$$T \ln \gamma_b'' = AB (x_a'/x_a'')^2/(1 + A x_a'/x_a'')^2; \tag{21}$$

$$T \ln \gamma_b'' = AB (x_a''/x_b'')^2/(1 + A x_a''/x_b'')^2 \tag{22}$$

Tabela 1

I. Faza bogată în anilină					*II.* Faza bogată în apă				
x_a	p_a ec.(1)	p_b ec.(2)	π ec.(3)	y_a ec.(5)	x_a	p_a ec.(6)	p_b ec.(7)	π ec.(8)	y_a ec.(10)
0,05	128	65,7	193,7	0,66	0,9838	1 058	39	1 097	0,963
0,1	256	62,3	318,3	0,805	0,985	1 057	38	1 095	0,966
0,2	512	55,5	567,5	0,902	0,990	1 062	25	1 087	0,977
0,3	768	48,5	816,5	0,94	0,995	1 068	13	1 081	0,988
0,4	1 024	41,5	1 065,5	0,954					
0,413	1 058	39	1 097	0,963					

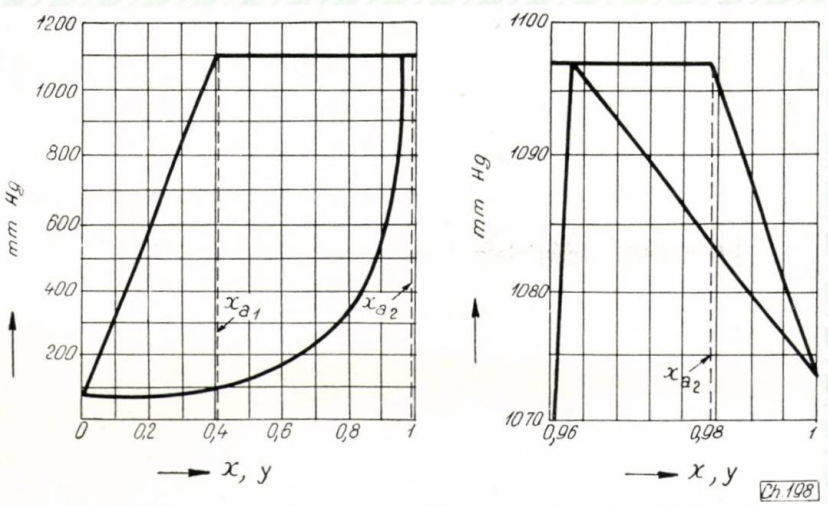


Fig. 4. Diagrama presiune—compoziție pentru sistemul anilină—apă, la $t = 110°C$ (exemplul 1).

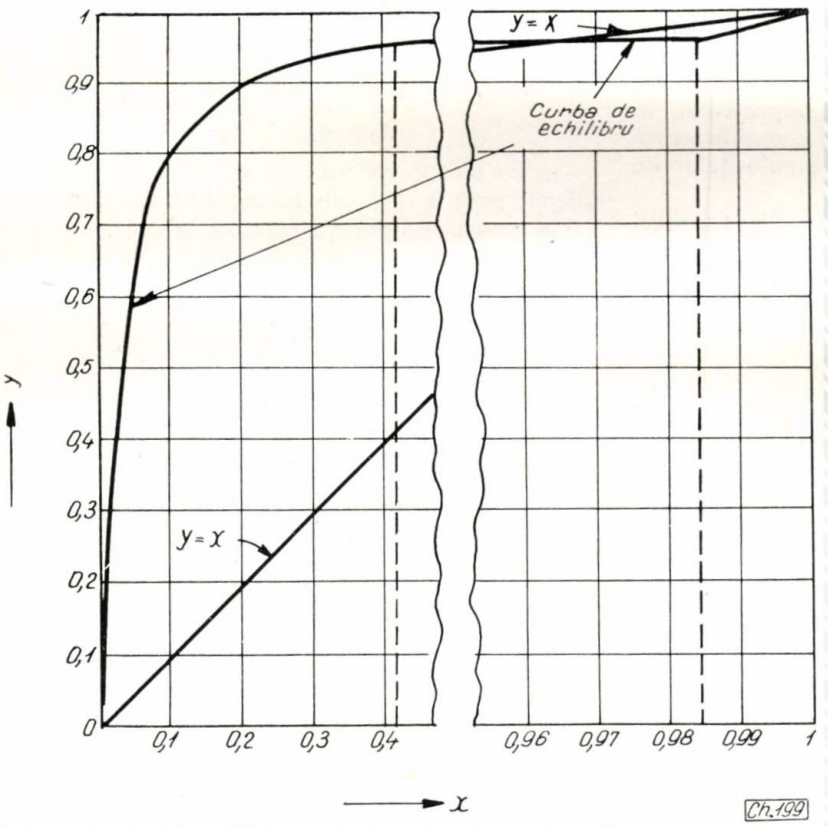


Fig. 5. Diagrama de echilibru pentru sistemul anilină—apă, la $t = 110°C$ (exemplul 1).

Ecuațiile (17) și (18) reprezintă condiția de egalitate a presiunii parțiale a componentului A, respectiv B deasupra celor două faze coexistente în domeniul de nemiscibilitate. Ecuațiile (19), (20), (21) și (22) reprezintă ecuațiile van L a a r scrise în ipoteza că A și B sînt identice în ambele domenii de solubilitate. Dacă din determinări experimentale se cunosc x'_a, x''_a, x'_b și x''_b, ecuațiile (17) — (22) reprezintă un sistem de șase ecuații cu șase necunoscute, din care se poate calcula echilibrul lichid—vapori.

Metoda de calcul bazată pe ecuația van L a a r este echivalentă cu cea derivată din legile lui R a o u l t și H e n r y, atunci cînd solubilitatea reciprocă este mică.

Echilibrele lichid — vapori estimate prin metodele descrise nu reprezintă valori absolut sigure. Se recomandă a fi folosite numai în absența datelor experimentale.

3. Separarea sistemelor parțial miscibile de tip eutectic

Sistemele parțial miscibile de tip eutectic pot fi separate în componenți prin combinarea operațiilor de rectificare cu operații de decantare.

Fie amestecul a cărui curbă de echilibru este reprezentată în figura 6. Separarea lui în componenții A și B în stare pură se efectuează într-o instalație de tipul reprezentat în figura 7, formată din două coloane de rectificare cu un condensator și un decantor comun.

În coloana I reziduul are compoziția x_{W1} și poate fi compus B în stare pură, iar vaporii din vîrful coloanei au compoziția y_{D1}, apropiată de compoziția pseudoazeotropului.

În coloana a II-a, reziduul are compoziția x_{W2} și poate fi compus A în stare pură, iar vaporii din vîrful coloanei au compoziția y_{D2}, apropiată de compoziția pseudoazeotropului.

Vaporii din vîrful ambelor coloane separă, după condensare totală, cele două soluții saturate de compoziție x' și x''. Stratul x', bogat în component B, se trimite ca reflux în coloana I, iar stratul x'', bogat în component A, se trimite ca reflux în coloana a II-a.

Alimentarea se introduce, în funcție de compoziția ei, în decantor sau în una dintre cele două coloane.

În figura 7 este reprezentat cazul cînd alimentarea are o concentrație în component A inferioară compoziției pseudoazeotropului și este deci introdusă în coloana I. În acest caz, coloana a II-a este formată numai din secțiune de epuizare. Atunci cînd amestecul de alimentare este eterogen, se introduce direct în decantor și, deci, ambele coloane au numai secțiune de epuizare.

Pentru calculul sistemelor descrise în figura 7 este sugerată în literatură [5] o metodă grafică bazată pe principiul metodei Mc C a b e - T h i e l e. Nu se justifică, însă, proprietățile speciale ale liniilor de operație și nu se dezvoltă relațiile de calcul pentru

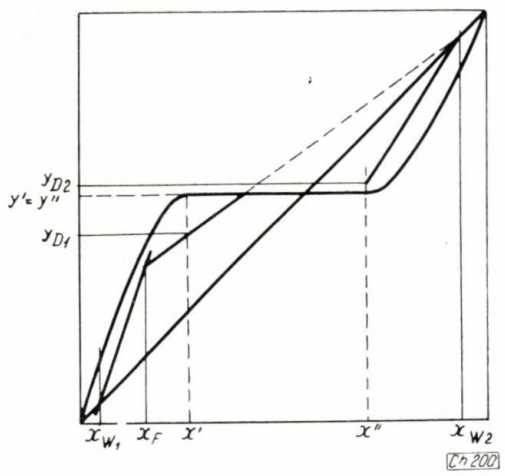


Fig. 6. Diagrama de echilibru tipică pentru amestecurile eutectice.

refluxul minim, care capătă în acest caz o formă specială.

În cele ce urmează, vom încerca să deducem ecuațiile caracteristice pentru sistemul reprezentat în figura 7, presupunînd că ipotezele simplificatoare admise în mod uzual la proiectarea coloanelor de distilare sînt valabile.

Toate relațiile de calcul se deduc din bilanțuri de materiale totale și parțiale, scrise pentru diferite secțiuni ale instalației.

— Pentru tot sistemul:

$$F = W_1 + W_2; \tag{23}$$

$$Fx_F = W_1x_{W1} + W_2x_{W2}. \tag{24}$$

— Pentru coloana I:

$$F + L_1 = V_1 + W_1, \tag{25}$$

din care se poate deduce V_1:

$$V_1 = L_1 + F - W_1. \tag{26}$$

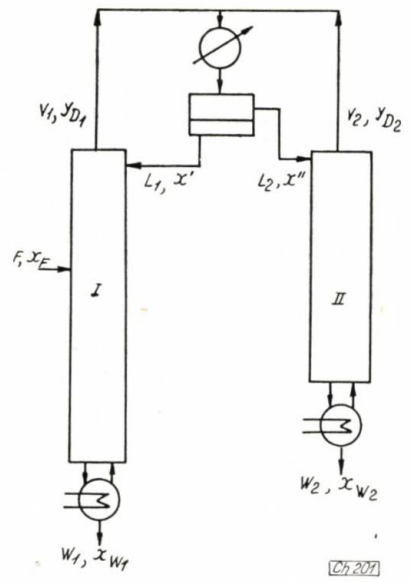


Fig. 7. Instalația pentru separarea amestecurilor eutectice prin rectificare.

Înlocuind pe F în ecuația (26) cu valoarea sa dedusă din ecuația (23), se obține:

$$V_1 = L_1 + W_2. \tag{27}$$

În expresia (26) este pusă în evidență situația din zona de epuizare, iar în expresia (27) — situația din zona de concentrare.

Pentru a afla ecuațiile liniilor de operație pentru cele două secțiuni ale coloanei, se scriu bilanțurile de materiale pentru componentul ușor volatil.

— Pentru zona de concentrare (27), între talerele n și $n + 1$ deasupra talerului de alimentare.

În această porțiune a coloanei talerele se numără începînd de la talerul de alimentare spre vîrful coloanei și se notează cu: 1, 2,. . ., n, $n + 1$, . . .

$$V_1y_n = L_1x_{n+1} + W_2x_{W2}; \tag{28}$$

$$y_n = \frac{L_1}{V_1}x_{n+1} + \frac{W_2}{V_1}x_{W2}. \tag{29}$$

Ecuația (29) reprezintă o dreaptă de pantă $\frac{L_1}{V_1}$, care intersectează diagonala în punctul:

$$y_n = x_{n+1} = x_{W2}.$$

— Pentru zona de epuizare (26), între talerele m și $m + 1$ sub talerul de alimentare.

În această porțiune a coloanei talerele se numără începînd de la fierbător spre talerul de alimentare și se notează cu: 1, 2, . . . , m, $m + 1$, . . .

$$V_1y_m = (L_1 + F)x_{m+1} - W_1x_{W1}; \tag{30}$$

$$y_m = \left(\frac{L_1 + F}{V_1}\right)x_{m+1} - \frac{W_1}{V_1}x_{W1}. \tag{31}$$

Ecuația (31) reprezintă o dreaptă de pantă $\frac{L_1 + F}{V_1}$, care intersectează diagonala în punctul:

$$y_m = x_{m+1} = x_{W1}.$$

— Pentru coloana a II-a:

$$L_2 = V_2 + W_2; \tag{32}$$

$$L_2x_{m+1} = V_2y_m + W_2x_{W2}; \tag{33}$$

$$y_m = \frac{L_2}{V_2}x_{m+1} - \frac{W_2}{V_2}x_{W2}. \tag{34}$$

Ecuația (34) reprezintă o dreaptă de pantă $\frac{L_2}{V_2}$, care intersectează diagonala în punctul:

$$y_m = x_{m+1} = x_{W2}.$$

Vaporizarea minimă (reflux minim). După cum rezultă din figura 7, în sistemele formate din două coloane de rectificare, cu un condensator și un decantor comun, componenții în stare pură se obțin ca produși de fund. Noțiunea de indice de reflux nu are, în acest caz, semnificația ei obișnuită.

În procesul comun de rectificare, vaporii din vîrful coloanei se condensează, iar condensatul se împarte în două porțiuni: una se introduce în coloană sub formă de reflux, iar cealaltă este scoasă din sistem,

ca distilat. Refluxul are aceeași compoziție cu vaporii de pe primul taler al coloanei.

În cazul care ne preocupă nu există priză de distilat, și vaporii care ies din cele două coloane se refluxează integral după condensare, repartizarea refluxului între cele două coloane fiind decisă de compoziția celor două soluții saturate care se separă în decantor. În acest caz, compoziția refluxului este diferită de cea a vaporilor de pe primul taler al coloanei.

Din aceste motive, în cazul acestor sisteme s-a înlocuit noțiunea de « reflux minim » cu aceea echivalentă de « vaporizare minimă », necesară în fiecare coloană pentru a reuși o separare dată.

Vaporizarea minimă se calculează punînd condiția ca liniile de operație să întretaie curba de echilibru pe verticala din x', pentru coloana I, respectiv pe verticala din x'', pentru coloana II. În acest fel se obține:

— pentru coloana I, înlocuind în (28) variabilele curente cu x' și y' (concentrația lichidului și a vaporilor pentru soluția saturată de A în B):

$$(V_1)_{\min} y' = L_1 x' + W_2 x_{W2}. \qquad (35)$$

Înlocuind pe L_1 cu valoarea din bilanțul de materiale al coloanei I (27), se obține:

$$(V_1)_{\min} = W_2 \frac{x_{W2} - x'}{y' - x'}; \qquad (36)$$

— pentru coloana a II-a, înlocuind în (33) variabilele curente cu x'' și y'' (concentrația lichidului și a vaporilor pentru soluția saturată de B în A):

$$(V_2)_{\min} y'' = L_2 x'' - W_2 x_{W2}. \qquad (37)$$

Înlocuind pe L_2 cu valoarea sa din bilanțul coloanei a II-a (32), se obține:

$$(V_2)_{\min} = W_2 \frac{x_{W2} - x''}{x'' - y''}. \qquad (38)$$

Numărul de talere. Vaporizarea minimă o dată stabilită, se decide vaporizarea reală și se trasează liniile de operație pe diagrama x, y. Se determină grafic numărul de talere necesare separării.

În cazul cînd compoziția alimentării este cuprinsă între limitele zonei de nemiscibilitate, sistemul se alimentează în decantor, și ambele coloane au numai secțiune de epuizare.

În acest caz (36), ecuația pentru determinarea vaporizării minime în coloana I devine:

$$(V_1)_{\min} = W_1 \frac{x' - x_{W1}}{y' - x'}. \qquad (39)$$

Ecuația (38) pentru calcularea vaporizării minime în coloana a II-a nu este afectată.

Exemplul 2. 100 kmoli de amestec format din 30 kmoli apă și 70 kmoli *n*-butanol se rectifică într-o instalație de tipul aceleia prezentate în figura 7. Reziduul coloanei I este butanol cu 1% mol. apă, iar reziduul coloanei a II-a, apă cu 1% butanol. Să se determine:

1. Debitul minim de vapori în cele două coloane.

2. Numărul de talere teoretice, dacă se folosește un debit de vapori dublu față de debitul minim.

Pentru trasarea curbei de echilibru se folosesc valorile extrase din tabelele Landolt-Börnstein:

x	0,05	0,097	0,181	0,291	0,417	0,550	0,585	0,975	0,980	0,990	0,992
y	0,253	0,402	0,556	0,660	0,724	0,753	0,754	0,754	0,760	0,839	0,850

Rezolvare

a) Sistematizarea datelor problemei.

$F = 100$ kmoli

$x_F = 0{,}3$ $\qquad x' = 0{,}585$

$x_{W1} = 0{,}01$ $\qquad x'' = 0{,}975$

$x_{W2} = 0{,}99$ $\qquad y' = y'' = 0{,}754.$

b) Calculul debitului minim de vapori.

Din ecuațiile (23) și (24) se deduce:

$$W_1 = 100 \frac{0{,}99 - 0{,}3}{0{,}99 - 0{,}01} = 70{,}5 \text{ kmoli};$$

$$W_2 = 100 - 70{,}5 = 29{,}5 \text{ kmoli}.$$

Debitul minim de vapori în coloana I se calculează cu ecuația (36):

$$(V_1)_{\min} = 29{,}5 \frac{0{,}99 - 0{,}585}{0{,}754 - 0{,}585} = 70{,}6 \text{ kmoli}.$$

Debitul minim de vapori în coloana a II-a se calculează cu ecuația (38):

$$(V_2)_{\min} = 29{,}5 \frac{0{,}99 - 0{,}975}{0{,}975 - 0{,}754} = 2 \text{ kmoli}.$$

c) Numărul de talere teoretice.

Vaporizarea reală se calculează din condiția:

$$V_{\text{real}} = 2V_{\min}.$$

Coloana 1:

$V_1 = 141{,}2$ kmoli;

$L_1 = 141{,}2 - 29{,}5 = 111{,}7$ kmoli. (27)

Dreapta de operație pentru secțiunea de concentrare trece prin punctul $x = y = 0{,}99$ și are panta $\frac{L_1}{V_1} = 0{,}78$.

Dreapta de operație pentru secțiunea de epuizare trece prin punctul $x = y = 0{,}01$ și are panta $\frac{L_1 + F}{V_1} = 1{,}495$.

Coloana 2:

$V_2 = 4$ kmoli;

$L_2 = 29{,}5 + 4 = 33{,}5$ kmoli. (32).

Dreapta de operație pentru coloana a II-a trece prin punctul $x = y = 0{,}99$ și are panta $\frac{L_2}{V_2} = 8{,}37$.

Aceste linii de operație se trasează pe diagrama de echilibru din figura 8. Numărul de talere teoretice se determină grafic.

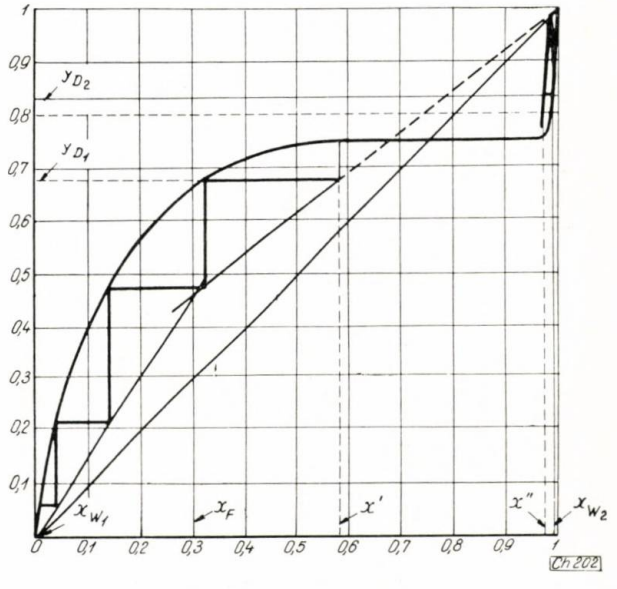


Fig. 8. Diagrama x, y pentru *n*-butanol — apă (exemplul 2).

4. Separarea amestecurilor parțial miscibile de tip neeutectic

În literatura de specialitate, această categorie de lichide parțial miscibile este foarte puțin studiată. Într-o singură lucrare există o propunere de schemă de separare, însoțită de o analiză a procesului pe diagrama $I-x$, din care se deduce o metodă de calcul pentru asemenea sisteme.

Autorii [2] propun o coloană cu alimentare dublă, de tipul aceleia prezentate în figura 9.

Materia primă neomogenă în fază lichidă intră în decantor, unde separă cele două faze lichide în echilibru. Fiecare dintre cele două faze este adusă separat la punctul de fierbere și alimentată în coloană la nivelul corespunzător compoziției respective. Vaporii de pe primul taler al coloanei sînt condensați parțial și întorși în coloană ca reflux.

Produsul ușor volatil se poate obține la vîrful coloanei în stare pură. Produsul greu volatil se obține ca reziduu.

O examinare mai amănunțită a schemei din figura 9 duce la următoarele observații:

În secțiunea mediană a coloanei, cuprinsă între cele două ștuțuri de alimentare a soluțiilor saturate, compoziția globală a lichidului variază între concentrațiile corespunzătoare celor două soluții saturate. Concentrațiile intermediare reprezintă amestecuri neomogene ale celor două soluții saturate.

Conform diagramelor t, x, y, rezultă că în lungul acestei zone vaporii au concentrație constantă și temperatura nu variază.

Invarianța compoziției vaporilor și a temperaturii duce în mod obligatoriu la concluzia că schimburile de materie și de căldură nu pot avea loc, și deci este inexplicabilă variația compoziției lichidului în zona considerată.

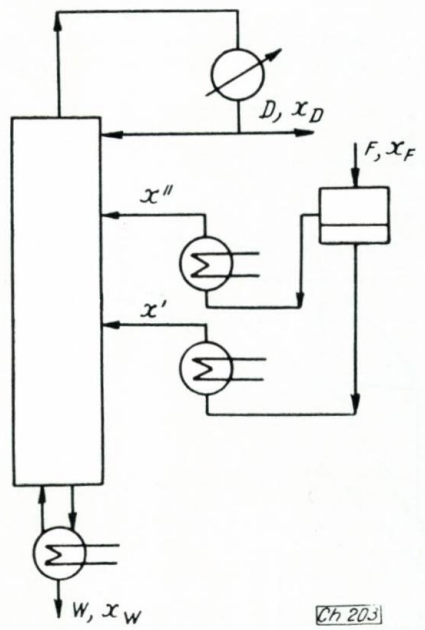


Fig. 9. Instalația pentru separarea amestecurilor neeutectice propusă în literatură [2].

Singurul mod în care s-ar putea explica variația concentrației lichidului în condițiile date ar fi vaporizarea unei părți din lichid, corespunzătoare diferenței de concentrație dintre cele două soluții saturate. Dar această vaporizare presupune introducerea unei importante cantități de căldură în zona respectivă, ceea ce nu se indică în schema din figura 9. În plus, în această ipoteză debitul de vapori crește considerabil în lungul acestei zone, ceea ce necesită o mărire corespunzătoare a secțiunii coloanei. Nici de acest fapt nu se ține seama în lucrarea amintită.

Pe baza observațiilor menționate am elaborat o schemă de separare pentru lichidele parțial miscibile din categoria a II-a, reprezentată în figura 10.

Instalația este formată din două coloane de rectificare. Materia primă neomogenă în fază lichidă intră în fierbătorul coloanei a II-a. Acest fierbător are funcțiunea dublă de a decanta cele două faze nemiscibile și de a vaporiza numai faza superioară, bogată în component ușor volatil. Vaporii de compoziție constantă generați aici intră la baza coloanei a II-a. Faza lichidă bogată în component greu volatil rezultată prin fierberea fazei superioare, decantează la baza fierbătorului și este alimentată în coloana I.

Coloana I este formată numai din secțiunea de epuizare. La baza coloanei I se poate obține component greu volatil în stare pură. La vîrful coloanei I se obțin vapori care prin condensare separă două faze. Condensatul respectiv se introduce integral în fierbătorul coloanei a II-a. Prin suprimarea condensatorului coloanei I și introducerea vaporilor direct în fierbătorul coloanei a II-a s-ar putea micșora consumul de căldură al sistemului.

Coloana a II-a este formată numai din secțiunea de concentrare. În vîrful coloanei a II-a se poate obține component ușor volatil în stare pură. La baza coloanei a II-a se obține o fază lichidă apropiată de compoziția soluției saturate bogate în component ușor volatil, care reintră în fierbător.

Schema descrisă presupune că amestecul de alimentare are compoziția cuprinsă în zona de nemiscibilitate. În caz contrar, alimentarea se introduce în coloana I sau a II-a, în funcție de compoziție.

Calculul sistemului descris în figura 10

Ecuațiile liniilor de operație se deduc scriind bilanțuri de materiale totale și parțiale pentru întreaga instalație și pentru cele două coloane.

— pentru întreaga instalație:

$$F = D + W; \tag{40}$$

$$F x_F = D x_D + W x_W; \tag{41}$$

— pentru coloana I:

$$V_1 = L_1 - W; \tag{42}$$

$$V_1 y_m = L_1 x_{m+1} - W x_W; \tag{43}$$

$$y_m = \frac{L_1}{V_1} x_{m+1} - \frac{W}{V_1} x_W . \tag{44}$$

Ecuația (44) reprezintă o dreaptă de pantă $\frac{L_1}{V_1}$, care

intersectează diagonala în punctul $y_m = x_{m+1} = x_W$;

— pentru coloana a II-a:

$$V_2 = L_2 + D; \qquad (45)$$

$$V_2 y_n = L_2 x_{n+1} + D x_D; \qquad (46)$$

$$y_n = \frac{L_2}{V_2} x_{n+1} + \frac{D}{V_2} x_D. \qquad (47)$$

Ecuația (47) reprezintă o dreaptă de pantă $\frac{L_2}{V_2}$, care intersectează diagonala în punctul

$$y_n = x_{n+1} = x_D.$$

Refluxul minim. După cum rezultă din figura 10, în coloana a II-a refluxul are semnificația lui obișnuită. În coloana I refluxul reprezintă soluția saturată decantată la baza fierbătorului coloanei a II-a.

Vaporizarea minimă se calculează punînd condiția ca liniile de operație să întretaie curba de echilibru pe verticala din x', pentru coloana I, respectiv pe verticala din x'', pentru coloana a II-a. În acest fel se obține:

— pentru coloana I, înlocuind în ecuația (43) variabilele curente cu x' și y':

$$(V_1)_{\min}\, y' = L_1 x' - W x_W. \qquad (48)$$

Înlocuind pe L_1 cu valoarea sa, conform ecuației (42) se obține:

$$(V_1)_{\min} = W \frac{x' - x_W}{y' - x'}; \qquad (49)$$

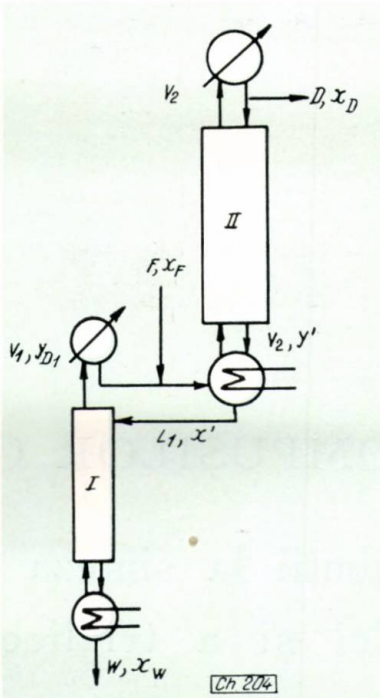
— pentru coloana a II-a, înlocuind în ecuația (46) variabilele curente cu x'' și y'':

$$(V_2)_{\min}\, y'' = L_2 x'' + D x_D. \qquad (50)$$

Înlocuind pe L_2 cu valoarea sa, conform ecuației (45) se obține:

$$(V_2)_{\min} = D \frac{x_D - x''}{y'' - x''}. \qquad (51)$$

Numărul de talere se determină grafic, după ce s-au trasat liniile de operație corespunzătoare vaporizării reale.



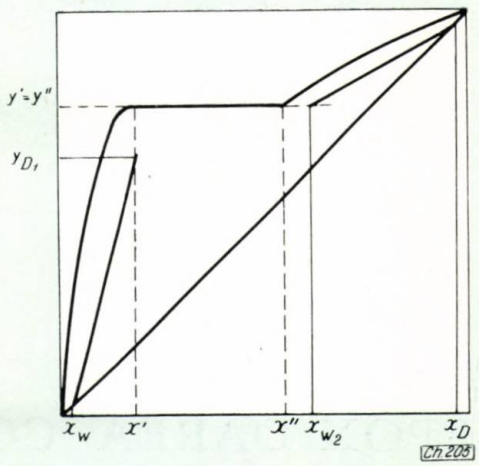


Fig. 10. Instalația pentru separarea amestecurilor neeutectice propusă de autor.

Fig. 11. Diagrama de echilibru tipică pentru amestecurile neeutectice.

Notații

p	— presiune parțială.
P	— presiune de vapori.
π	— presiune totală.
k	— constanta lui Henry.
x	— fracție molară a componentei volatile în lichid.
y	— fracție molară a componentei volatile în vapori.
A, B	— constantele ec. van Laar.
γ	— coeficient de activitate.
F	— debit molar de alimentare.
W	— debit molar de reziduu.
D	— debit molar de distilat.
L	— debit molar de reflux.

Indici

F	se referă la alimentare.
W	se referă la reziduu.
D	se referă la distilat.
L	se referă la reflux.
a	se referă la componentul A.
b	se referă la componentul B.
semnul '	se referă la soluția saturată bogată în component B.
semnul ''	se referă la soluția saturată bogată în component A.
n	se referă la talerul n.
m	se referă la talerul m.
1	se referă la coloana I.
2	se referă la coloana a II-a.

Bibliografie

1. Robinson și Gilliland. Elements of Fractional Distilation. Ed. Mc. Graw Hill Series. În: Chem. Eng. New York, 1950.
2. Bagaturov, S. A. Distilarea și rectificarea soluțiilor neideale, Baku, 1951.
3. Dodge, E. Chemical Engineering Thermodynamics Ed. Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1950.
4. Bratu, E. Operații și utilaje în industria chimică, vol. II. Editura tehnică, București, 1960.
5. Treyball, N. Mass-Transfer Operations. Ed. Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1950.

Lucrarea a intrat în redacție în luna de cembrie 1962.

EPOXIDAREA COMPUȘILOR OLEFINICI

Contribuții la sinteza epoximonoesterilor alifatici și a trigliceridelor epoxidate

Edith Paltin și Maria Weinberg

Pentru introducerea ciclului epoxidic într-o moleculă organică la dubla legătură se cunosc în principiu două metode:

— oxidarea dublei legături;

— introducerea ciclului oxiranic prin dehidrohalogenare, de exemplu a alfaclorhidrinelor care se pot obține prin adiția acidului hipocloros la dubla legătură.

Oxidarea dublei legături cu peracizi organici este o metodă care, utilizată inițial limitat în laborator, a fost aplicată în ultimii 10—12 ani industrial. În ultimul an epoxidarea a devenit o metodă petrochimică, cu largi aplicații pentru valorificarea compușilor olefinici. Se prevede de exemplu că producția S.U.A. va crește de la 27 000 t/an produși epoxidați cu o valoare de circa 20 mil. dolari, în anul 1960, la 90 000 t/an, în anul 1965 [1].

Epoxidarea face posibilă conversia selectivă a unor game largi de produși naturali sau petrochimici în produse valoroase, cerute de marea industrie. Cei mai importanți dintre aceștia sînt astăzi plastifianții epoxi, care reprezintă circa 85—90% din totalul epoxiderivaților fabricați.

Prin epoxidare se obțin și stabilizatori ai polimerilor sintetici și ai altor produși clorurați; prin acest procedeu se fabrică insecticide, ca Dieldrin, compuși epoxi, steroizi și numeroși glicoli.

În ultimii doi ani epoxidarea cu peracizi se aplică și în domeniul obținerii rășinilor epoxi, ca o tehnologie cu perspective de largă dezvoltare.

Primul care s-a ocupat de oxidarea dublelor legături olefinice cu peracizi a fost chimistul rus P r i l e s c h a j e w [3], care în anul 1909 a folosit acid perbenzoic în epoxidarea unei olefine simple, ca octena sau decena. În anul 1945 F i n d l e y [8] referă despre o sinteză a epoxizilor cu acid peracetic. În anul 1949 apare primul patent cu propuneri de aplicații industriale a lui N i e d e r h a u s e r și K o r o l y [7], care au realizat epoxidarea « in situ ». Conform acestui procedeu, peracidul se formează în cursul reacției de epoxidare dintr-un acid alifatic și perhidrol, în prezența unui acid mineral drept catalizator. Acești autori au utilizat pentru realizarea acestei metode acidul formic.

D. S w e r n și colaboratorii [5] au studiat reacțiile dublelor legături din olefine, din acizi și esteri nesaturați cu peracizi alifatici. Autorii descriu procedee de preparare a peracizilor și epoxidarea cu acid performic și acid peracetic. Procedeul « in situ » realizat cu acid acetic este descris de G a l l și G r e e n s p a n [4] în anul 1955.

Studiile efectuate de W i t n e s și alții [5] se referă și la evaluarea esterilor olefinici superiori drept plastifianți pentru polimerii sintetici.

Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni drept catalizatori în reacția « in situ » a fost menționată prima oară în anul 1955. Cercetările din ultimii ani s-au axat pe îmbunătățirea tehnicii de epoxidare pentru obținerea unor conversii înalte și reducerea pericolului în exploatarea industrială. Lucrările se dezvoltă și în direcția extinderii domeniilor din care sînt luate materiile prime și, de asemenea, pentru realizarea unor procedee continue [10].

Baza de materii prime

În literatura de specialitate a fost descrisă epoxidarea unei varietăți foarte mari de compuși olefinici alifatici sau ciclici. S-au epoxidat trigliceride naturale, esteri ai acizilor grași, poliesteri ai alcoolilor nesaturați, ca alcoolul oleic, esteri ai etilen- și propilenglicolului, derivați ai ciclohexenei, aducți ai butadienei și alții.

Prezenta lucrare s-a axat pe obţinerea unor produşi epoxidaţi care să corespundă utilizării ca plastifianţi de calitate superioară pentru polimerii sintetici cloruraţi, respectiv pentru PCV.

Pe baza acestor considerente au fost alese pentru studiul obţinerii derivaţilor epoxidaţi ai unor esteri ai acizilor graşi, respectiv epoxistearatul de butil, esterul octilic al acizilor graşi din uleiul de floarea-soarelui sau de bumbac şi, de asemenea, unele trigliceride naturale, ca uleiul de ricin, uleiul de bumbac, uleiul de floarea-soarelui.

În urma unor studii preliminare axate îndeosebi pe evaluarea produşilor obţinuţi drept plastifianţi, s-au obţinut rezultate bune cu uleiul de floarea-soarelui epoxidat, esterul octilic al acizilor corespunzători şi, de asemenea, cu epoxistearatul de butil.

Studiul epoxidării acestora pentru obţinerea unor conversii maxime în grupări epoxi, ceea ce condiţionează compatibilitatea plastifianţilor, şi a unei cantităţi minime de produşi secundari, care condiţionează calitatea, a făcut obiectul cercetărilor efectuate.

Agenţi de epoxidare

Cei mai mulţi dintre peracizii organici uzuali au fost folosiţi în reacţia de epoxidare. Se pot menţiona acidul monoperftalic, percamforic, acidul perbenzoic, acidul performic, acidul peracetic şi alţii.

Procedeul cu peracizi a căpătat importanţă practică din anul 1945, de cînd s-a utilizat apă oxigenată concentrată la fabricarea acestora.

În practica industrială se folosesc aproape exclusiv acidul performic şi acidul peracetic. Acidul performic este utilizat aproape exclusiv la epoxidarea « in situ », deoarece soluţia de peracid preformată conţine o mare cantitate de acid liber care catalizează nefavorabil reacţia de epoxidare.

În epoxidări, care din cauza structurii moleculei decurg greu şi încet, s-a propus utilizarea acidului peroxitrifluoracetic. În cazul epoxidării în prezenţa unor substituenţi electronegativi, se utilizează direct apa oxigenată în soluţii alcoolice în mediu alcalin. Reacţia are următorul mecanism:

$$H_2O_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + OOH^- \qquad (1)$$

$$-\overset{|}{C}=C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C- + OOH^- \longrightarrow -\underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{|}{C}}-\dot{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C- \qquad (2)$$

$$-\underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{|}{C}}-\dot{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C \longrightarrow -\underset{\diagdown O \diagup}{C-C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C- + OH^- \qquad (3)$$

Peracizii utilizaţi în primele epoxidări efectuate au fost acizii performic şi peracetic. Din consideraţii de ordin economic şi care s-au referit la baza de materii prime, majoritatea lucrărilor s-au realizat cu acid peracetic.

Procedee de epoxidare

În metoda epoxidării cu peracizi, cele două procedee adoptate sînt: *a)* epoxidarea cu acizi preformaţi şi *b)* epoxidarea « in situ ».

Epoxidarea cu acizi preformaţi are două faze distincte:

— formarea peracidului:

$$RCOOH + H_2O_2 \rightleftarrows RCOOOH + H_2O$$

— oxidarea dublei legături cu formarea ciclului oxiranic:

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + RCOOOH \longrightarrow -\underset{\diagdown O \diagup}{\overset{|}{C}-\overset{|}{C}}- + RCOOH$$

Prima reacţie este o reacţie cu o viteză şi o constantă de echilibru favorabile în cazul acidului peracetic. Este catalizată de acizi minerali (H_2SO_4 1%) şi are loc în condiţii mai bune la temperaturi mai ridicate şi cu apă oxigenată mai concentrată.

Reacţia de epoxidare cere o temperatură mai joasă, un timp de reacţie mai scurt şi o concentraţie mai mică în ioni de hidrogen.

Din punct de vedere tehnologic se preferă procedeul în două faze.

— Epoxidarea « in situ » realizează formarea peracidului direct în mediul de reacţie, concomitent cu oxidarea dublei legături. În reacţia « in situ » se utilizează catalizatori acizi (acid sulfuric, acid fosforic, răşini schimbătoare de ioni cationice), necesari formării peracizilor. Dar ionii de hidrogen favorizează o serie întreagă de reacţii secundare. Produşii secundari rezultaţi înrăutăţesc calitatea compuşilor epoxidaţi, în special în utilizarea lor drept plastifianţi.

Totuşi, din punct de vedere economic şi al condiţiilor de protecţia muncii, este preferabil procedeul cu formarea peracidului direct în mediul de reacţie. Din acest punct de vedere s-a considerat, după cîteva încercări preliminare, că este favorabilă adoptarea procedeului « in situ » şi s-au studiat condiţiile în care reacţia de epoxidare este favorizată în detrimentul reacţiilor secundare.

Reacţia de epoxidare

Epoxidarea este o reacţie de convertire a dublei legături olefinice într-un ciclu oxiranic cu ajutorul oxigenului activ, produs de un compus peroxidic:

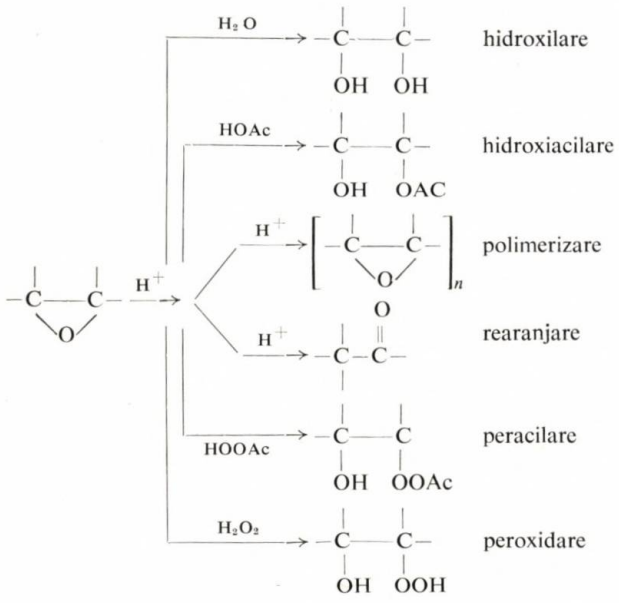
$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + R\cdot COOOH \rightarrow -\underset{\diagdown O \diagup}{\overset{|}{C}-\overset{|}{C}}- + RCOOH$$

Reacţia de epoxidare a dublei legături poate fi însoţită de reacţii secundare de deschidere a ciclului şi de formare a derivaţilor hidroxiacetoxi şi dihidroxi. Acestea au loc printr-o cataliză acidă, care favorizează rearanjarea unui carbonil sau hidratarea la 1,2-glicol. Urme de acid pot produce, printr-o ridicare a temperaturii, polimerizarea produsului epoxidat.

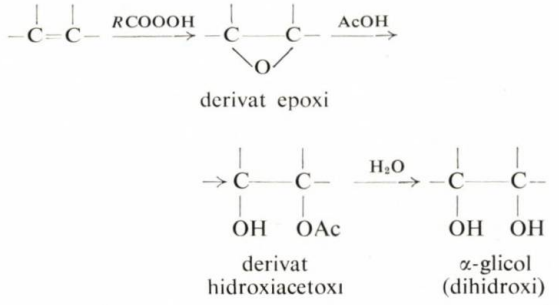
Viteza de epoxidare este strîns legată de structura moleculară, a compuşilor nesaturaţi, precum şi de efectul substituenţilor.

Deschiderea inelului este și ea funcție de structura moleculară, de timp și de temperatură.

Unele dintre reacțiile secundare posibile sînt următoarele:



Epoxidarea și hidroxilarea sînt faze ale aceleiași reacții, care se succed în timp prin formarea și apoi prin deschiderea ciclului oxiranic:



Hidratarea compușilor epoxidați la glicolii corespunzători este cunoscută ca o reacție capabilă să formeze mulți produși interesanți.

Din punctul de vedere al structurii, epoxizii compușilor ciclici nesubstituiți, de exemplu, sînt peste măsură de sensibili la deschiderea inelului.

Efectul temperaturii este evident, ținînd seamă că, la epoxidarea oleatului de metil, deschiderea ciclului are loc în proporție de 1% pe oră, la 25°C și de 25% pe oră, la 65°C.

Condițiile de lucru

Epoxidarea esterilor olefinici ca și a trigliceridelor cu nesaturate în moleculă s-a realizat într-o instalație de laborator prevăzută cu o agitare eficace, un dispozitiv de adiție a perhidrolului și o baie de încălzire termostatată.

În încercările preliminare s-au variat acizii folosiți (acid acetic, acid formic), concentrația perhidrolului (25, 33, 50, 65%), catalizatorii (acid fosforic, acid sulfuric, rășini cationice), materiile prime (monoesteri și trigliceride diferite), solventul (benzen, toluen sau fără solvent).

Prin eliminarea factorilor considerați neeconomici sau necorespunzători tehnic, s-a ales procedeul « in situ », cu folosirea acidului acetic și a apei oxigenate de 33%.

Tehnica de lucru a cuprins introducerea compusului olefinic dizolvat într-un solvent, a acidului acetic și a catalizatorului în vasul de reacție; încălzirea amestecului de reactanți la temperatura de adiție; adăugarea apei oxigenate într-un timp determinat ($\frac{1}{2}$—3 ore) sub agitare; ridicarea temperaturii pînă la cea indicată în reacție.

Epoxidarea are loc prin realizarea contactului între cele două faze: uleioasă și apoasă. După terminarea reacției, apele acide cu perhidrolul rezidual sînt separate. Produsul brut este spălat pînă la reacția neutră. Se îndepărtează solventul și volatilele prin distilare în vid la 10—15 mm col. Hg presiune reziduală. Produsul de reziduu este filtrat și analizat. Mersul epoxidării se urmărește prin dozarea perhidrolului din faza apoasă în timp și prin determinarea nesaturării reziduale și a grupărilor epoxi obținute.

Cantitatea de produși secundari apare din diferența dintre conversia totală (cifra de iod care indică nesaturarea reziduală) și conversia în grupări epoxi. În cazul schimbătorilor de ioni, studiul efectuat a urmărit și productivitatea rășinii, precum și condițiile de utilizare a acesteia pînă la epuizare.

Efectul structurii moleculare

Cu toate că produșii supuși epoxidării și care sînt menționați în lucrare fac parte din aceleași grupe funcționale, monoesteri sau poliesteri, diferența structurală a influențat considerabil viteza de epoxidare exprimată de autori prin timpul necesar reacției pentru atingerea unor conversii de aceeași ordine de mărime.

În tabela 1 se compară timpul necesar pentru epoxidarea a patru produși diferiți în condiții similare, și anume:

1) OB — oleatul de butil: $I_{iod} = 76$; nesaturare per 100 g = 0,29 moli.

Formula structurală: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO\cdot OC_4H_9$.

2) UFS — ulei de floarea-soarelui: $I_{iod} = 126$; nesaturare per 100 g = 0,5 moli.

Formula structurală:

$$\begin{array}{l} CH_2O\cdot OC\cdot R \\ | \\ CH_2O.OC.R \\ | \\ CH_2O\cdot OC\cdot R \end{array}$$

R = amestec de acizi grași

3) FB — ester butilic al acizilor de floarea-soarelui: $I_{iod} = 114$; nesaturare per 100 g = 0,45 moli.

Formula structurală: $R\cdot CO\cdot OC_4H_9$

4) THFO — ester octilic al acidului tetrahidroftalic: $I_{iod} = 63$; nesaturare per 100 g = 0,25 moli.

Formula structurală:

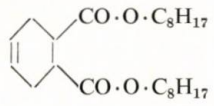


Tabela 1

INFLUENȚA STRUCTURII ASUPRA TIMPULUI DE EPOXIDARE

Produsul			Reactanții		Condițiile			Conversia epoxi, %
denumirea	g	moli nesaturare	CH_3COOH, moli	H_2O_2, moli	H_2SO_4, %	temperatura, °C	timp, h	
UFS	100	0,50	0,30	0,68	2	65	15	78
OB	100	0,29	0,18	0,39	1,5	60	11	82
FB	100	0,45	0,25	0,59	2	65	13	76
THFO	100	0,25	0,17	0,34	1,5	65	8	88

Studiul parametrilor de reacție

Stabilirea condițiilor care favorizează reacția de epoxidare în defavoarea reacțiilor secundare cu reducerea acestora la minimum posibil s-a făcut pentru procedeul « in situ ».

În cataliza cu acid sulfuric, raportul molar al reactanților, temperatura și timpul de adiție a perhidrolului, concentrația acestuia, temperatura și timpul de reacție, proporția de catalizator utilizată, natura solventului, eficacitatea agitării și alți factori sînt hotărîtoare pentru obținerea unor conversii corespunzătoare.

Tabela 2

EPOXIDAREA OLEATULUI DE BUTIL*

Moli acid CH_3COOH	Temperatura, °C	Timpul, h	Conversia, %	
			epoxi	totală
0,15	60	11	71	90
0,16	60	11	73	88
0,18	60	11	82	93
0,20	65	11	74	95
0,22	50	17	70	96

* S-a lucrat cu 0,29 moli nesaturare și 0,39 moli H_2O_2.

Tabela 3

EPOXIDAREA OLEATULUI DE BUTIL*

Moli perhidrol H_2O_2	Temperatura, °C	Timpul, h	Conversia, %	
			epoxi	totală
0,19	65	13	36	65
0,29	60	11	67	89
0,34	55	13	70	90
0,37	60	11	82	88
0,39	60	11	82	93
0,40	60	10	78	96
0,41	60	11	84	97

* S-a lucrat cu 0,29 moli nesaturare și 0,18 moli CH_3COOH.

Raportul molar dintre acidul acetic, perhidrol și nesaturarea etilenică este determinant în reacția de epoxidare. Reactanții luați în exces permit o scurtare a timpului necesar. O dată cu creșterea vitezei de reacție au loc și mai multe reacții secundare. Excesul de acid acetic peste un raport molar mediu de 0,5 moli față de perhidrol duce la obținerea compușilor acetoxihidroxi și dihidroxi, în dauna conversiilor în grupări epoxi.

Tabela 4

INFLUENȚA CH_3COOH LA EPOXIDAREA UFS

Acid acetic, moli	Conversia epoxi, %	Conversia totală, %
0,24	72	92
0,25	78	89
0,26	81	94
0,28	80	97
0,30	78	92
0,33	75	95
0,36	79	94
0,38	67	88
0,42	60	96

Tabela 5

VARIAȚIA H_2O_2 LA EPOXIDAREA UFS

H_2O_2, moli	Conversia, %	
	epoxi	totală
0,37	53	62
0,47	68	78
0,50	64	76
0,60	60	78
0,64	83	92
0,66	88	97
0,68	78	92
0,70	81	97
0,78	75	98
0,82	76	93

Excesul de perhidrol favorizează atît conversia totală cît și conversia în epoxi, într-un timp mai scurt; în cantități prea mari este neeconomic și permite unele reacții adiționale.

Rezultatele au indicat ca optime raporturile molare de 0,6 pentru $\frac{\text{acid acetic}}{\text{nesaturare etilenică}}$ și de 0,46 pentru $\frac{\text{acid acetic}}{\text{perhidrol}}$. Excesul de perhidrol cel mai favorabil este de 30% molar, ceea ce corespunde la un exces de 13% în greutate.

În cazul trigliceridei, uleiul de floarea-soarelui, din tabelele 4 și 5 se observă influența raporturilor molare asupra conversiei specifice și conversiei totale. S-a lucrat cu 2% acid sulfuric pentru 100 g ester, la o temperatură de 65—70°C și cu o durată de 15—17 ore. Se consideră optimă utilizarea de 0,25—0,30 moli CH_3COOH și de 0,66—0,70 moli H_2O_2.

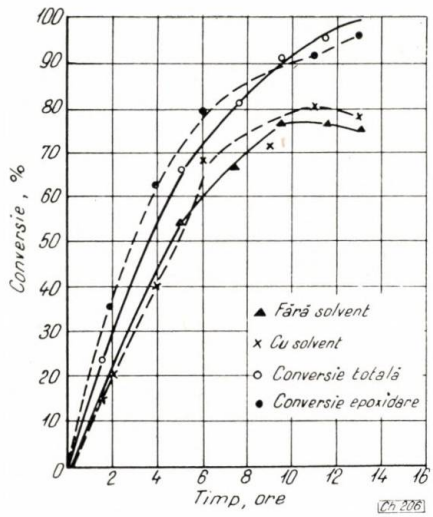


Fig. 1.

Temperatura de adiție și temperatura de reacție fac parte dintre parametrii foarte importanți, deoarece influențează deschiderea ciclului. Oleatul de butil

Tabela 6

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA EPOXIDĂRII OLEATULUI DE BUTIL

Temperatura de adiție, °C	Temperatura de reacție, °C	Timpul, h	Conversia, %	
			epoxi	totală
40	50	11	58	60
40	50	17	74	95
40—50	55	13	70	90
50	60	11	82	93
45	65	11	77	93
40—50	70	10	64	95
40—50	75	10	61	98

epoxidat este deosebit de sensibil la reacții secundare, și, în cazul acesta, s-a stabilit o temperatură mai scăzută atît în perioada de adiție, 40—50°C, cît și în perioada de reacție, 55—60°C. În funcție de temperatură a rezultat și timpul de reacție necesar pentru atingerea conversiilor optime.

Este important ca în timpul adiției, reacția fiind puternic exotermă, să se lucreze la o temperatură mai scăzută și cu o adăugare a perhidrolului pe o perioadă mai lungă, în special la cataliza cu acid sulfuric.

Tabela 7

EPOXIDAREA UFS

Perioada de adiție		Perioada de reacție		Conversia, %	
temperatura, °C	timpul, h	temperatura, °C	timpul, h	epoxi	totală
40	1	60	12	63	77
40	3	65	13	81	96
50	1	65	15	80	97
50	3	65	13	86	94
50	3	70	13	79	95

În cazul epoxidării uleiului de floarea-soarelui, durata de adiție a perhidrolului a influențat destul de mult conversia specifică în grupări epoxi, fiind funcție în același timp și de temperatură.

Influența solventului în reacția de epoxidare apare evidentă prin apariția unui procent mai mare de produși secundari de reacție, în cazul lucrului fără solvent. Dintre solvenții încercați, rezultate bune s-au obținut cu benzenul în proporție de 10—30%

Tabela 8

CINETICA DE REACȚIE LA EPOXIDAREA UFS*

Timpul, h	3	5	7	9	11	13	15	17
Conversia epoxi, %	32	38	46	53	64	71	78	74
Conversia totală, %	34	46	55	68	80	87	92	96

* S-a lucrat cu 0,68 moli H_2O_2, 0,30 moli CH_3COOH, 2% H_2SO_4 și 20% C_6H_6.

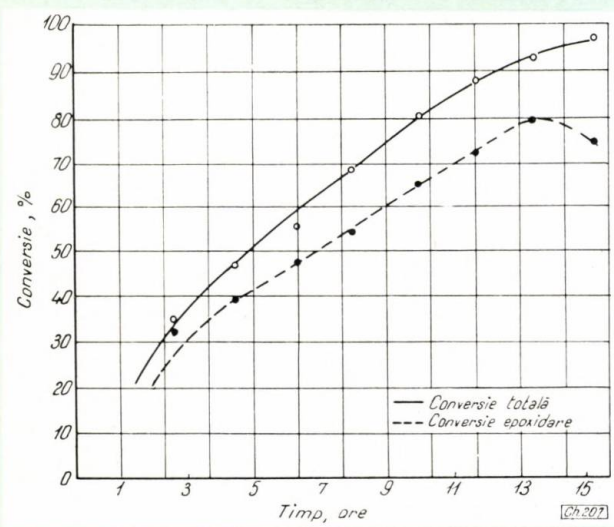


Fig. 2.

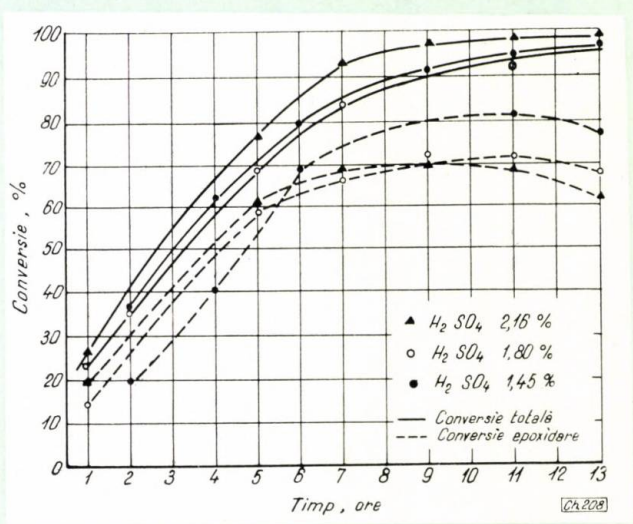


Fig. 3.

față de esterul supus epoxidării. În cazul oleatului de butil, în figura 1 se arată diferența dintre conversia specifică și conversia totală, precum și variația în timp pentru două reacții cu sau fără solvent.

Pentru trigliceride, solventul mai are rolul de a dilua uleiul și de a ușura astfel contactul dintre faza apoasă (peracidul) și faza uleioasă, în timpul reacției.

Timpul de reacție, în condiții date, determină calitatea produsului. Prelungirea lui duce, evident, la o intensificare a reacțiilor secundare, care decurg în succesiunea reacțiilor de epoxidare.

În tabela 8 se indică date privind cinetica de reacție pentru uleiul de floarea-soarelui. S-au urmărit în condiții diferite conversia specifică și conversia totală, funcție de timp. Cinetica s-a determinat și prin scăderea concentrației perhidrolului din faza apoasă, funcție de timp.

Tabela 9

INFLUENȚA H_2SO_4 ASUPRA EPOXIDĂRII OLEATULUI DE BUTIL

H_2SO_4 față de peracid, %	Timpul, h		1	2	4	5	6	7	9	11	13
	2,16	Conversie epoxi, %	19,6	—	—	61	—	69	69	68,5	62,7
		Conversie totală, %	26	—	—	76	—	93	96	97	98,5
	1,80	Conversie epoxi, %	16,5	—	—	59	—	66	70	71,5	68
		Conversie totală, %	23	—	—	69	—	84	90	93	97
	1,45	Conversie epoxi, %	—	21	40,5	—	68,5	—	71,5	81	78
		Conversie totală, %	—	35	62	—	79	—	—	91	95

Studiul catalizatorilor

Reacția de epoxidare « in situ » necesită catalizatori pentru formarea peracidului din acid organic și perhidrol. Literatura de specialitate indică acizi minerali puternici, ca acidul sulfuric sau acidul fosforic. În ultimii ani se utilizează rășini schimbătoare de ioni de tip cationic.

După o serie de încercări pe o gamă mai largă de rășini, autorii au considerat util să sublinieze, comparativ, în această lucrare, din punct de vedere tehnologic și economic, utilizarea acidului sulfuric foarte accesibil și a unor rășini cationice.

Cataliza cu acid sulfuric

Se caracterizează prin mai multe reacții secundare, acestea fiind funcție de timp, dar și de proporția în care este folosit acidul (tabela 9).

Din figura 3 apare clar că o depășire de 2% acid sulfuric în raport cu faza apoasă duce la obținerea produșilor de hidroxilare în proporții mai mari decît este admis.

Cataliza cu rășini schimbătoare de ioni

Pentru cataliza cu rășini cationice s-au încercat mai multe tipuri, între care cărbuni sulfonați, rășini fenolformaldehidice sulfonate și divinilbenzenstiren sulfonat. Ultimele au dat cele mai bune rezultate. S-a lucrat cu Amberlite IR 120, Dowex 50X, Alassion C.S., Castell C 300 și Permutit R.Q.

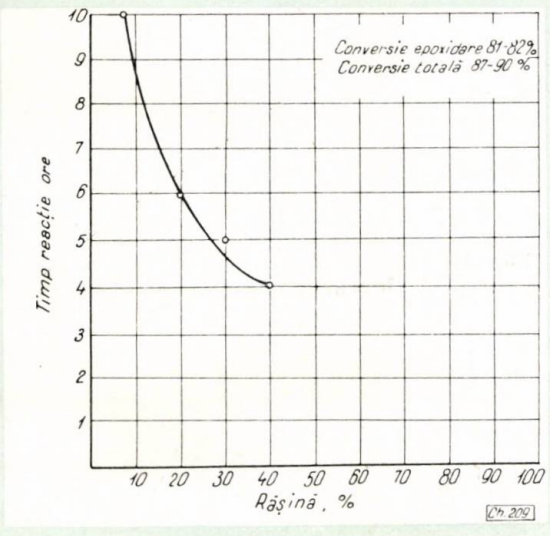


Fig. 4.

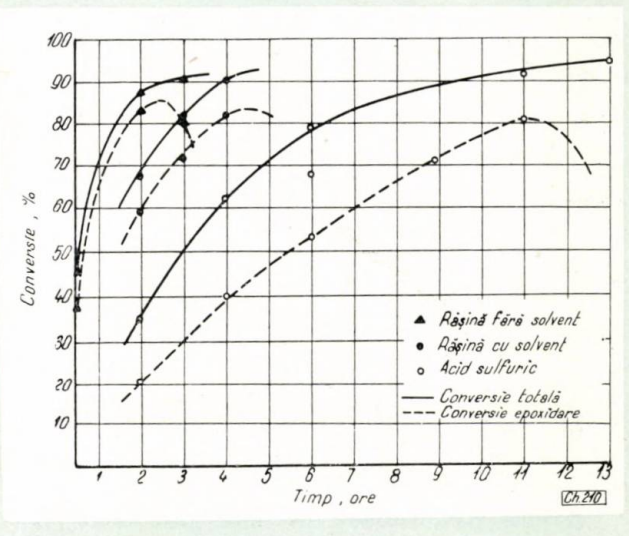


Fig. 5.

Tabela 10

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE RĂȘINĂ ASUPRA TIMPULUI DE REACȚIE

Cantitatea de rășină față de ester, %	Timpul de reacție, * h	Conversia epoxi, %	Conversia totală, %
6	10	81	87
20	6	81	89
30	5	82	90
40	4	82	90
100	4	70	80

* În timpul de reacție intră și timpul de adăugare a perhidrolului: 0,5 h.

Din punctul de vedere al rezultatelor obținute și al rezistenței fizice în mediul de reacție, s-a ales o rășină de rășină se constată o dependență între timpul de reacție și cantitatea de catalizator (tabela 10 și fig. 4).

O cantitate prea mare de rășină absoarbe probabil acidul acetic și perhidrolul și nu permite un contact al acestora cu produsul nesaturat.

Se consideră convenabilă proporția de 40% rășină față de ulei. Cu această cantitate de catalizator se obține o viteză a reacției de epoxidare suficient de mare pentru a permite o scădere a reacțiilor secundare (tabela 11).

Din figura 5 rezultă o scădere a timpului de reacție, care pare mai favorabilă și din punctul de vedere al proporției de produse secundare, în cazul epoxidării cu rășină fără solvent, pentru epoxistearatul de butil.

Tabela 11

EPOXIDAREA OLEATULUI DE BUTIL

Timpul, h		0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	6	9	11	13
H_2SO_4 1,45% față de sol. apoasă	Conversie epoxi, %	—	—	—	21	—	—	40	68	71	81	78
	Conversie totală, %	—	—	—	35	—	—	62	79	—	91	95
Castell C 300 40% față de ester cu solvent	Conversie epoxi, %	—	—	—	59	—	73	82	—	—	—	—
	Conversie totală, %	—	—	—	68	—	82	90	—	—	—	—
Castell C 300 40% față de ester fără solvent	Conversie epoxi, %	37	66	77	83	86	80	—	—	—	—	—
	Conversie totală, %	37	69	77	87	89	90	—	—	—	—	—

Tabela 12

EPOXIDAREA UFS

Timpul, h		1	2	3	4	5	7	9	11	13	15
H_2SO_4 2% față de sol. apoasă	Conversie epoxi, %	—	—	32	—	38	46	53	64	71	78
	Conversie totală, %	—	—	34	—	46	55	68	80	87	92
Castell C 300 40% față de ester	Conversie epoxi, %	47,8	71	80	86	78	—	—	—	—	—
	Conversie totală, %	65	81	91,5	96	98	—	—	—	—	—

divinilbenzenstiren sulfonat, de tip Castell C 300, cu următoarele caracteristici:

- conținut în Na: 4,8 g/100 g rășină;
- divinilbenzen: > 8%;
- aciditate după activare: 176,4 mg KOH.

Epoxidarea oleatului de butil

În epoxidările cu rășină s-a lucrat cu aceleași raporturi molare și cu parametrii considerați optimi în cataliza cu acid sulfuric.

Rășina schimbătoare de ioni catalizează formarea acidului peracetic. Variindu-se cantitatea

Epoxidarea uleiului de floarea-soarelui

Uleiul de floarea-soarelui se epoxidează în prezența rășinii Castell C 300 cu o viteză cu mult mai mare decît în cazul catalizei cu acid sulfuric (tabela 12).

Rezultatele optime sînt realizate la un timp total de patru ore. Adiția se poate efectua în decurs de o jumătate de oră. După patru ore apar evidente reacțiile secundare.

Determinarea vieții catalizatorului

Folosirea rășinii în proporție de 30—50% asigură un timp convenabil și deci o bună utilizare a capacității

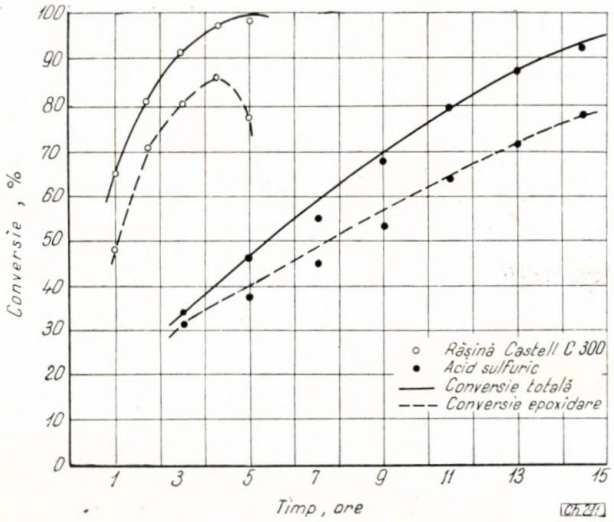


Fig. 6.

instalaţiei. O reducere a proporţiei de răşină duce la o creştere a timpului de reacţie, şi deci nu este convenabilă.

Tabela 13

PRODUCTIVITATEA RĂŞINII. EPOXIDAREA UFS

Exp. nr.	Epoxi, %	Conversie epoxi, %	Cifră iod, %	Conversie totală, %
1	16,3	78	16,0	87
2	18	86	3,8	97
3	16,7	80	7,2	94,5
4	17,7	84,5	4,2	97
5	16,9	81	6,0	96
6	16,9	81	7,5	94
7	15,5	84	8,0	93,5
8	17,0	81	6	95
9	14,5	70	15	88,5
10	15,5	74	85	93,5

Încercările efectuate s-au axat şi pe determinarea productivităţii răşinii. În primele experienţe, reutilizarea de la o şarjă la alta s-a făcut după filtrarea, spălarea şi uscarea catalizatorului. Aceste operaţii au dus la o rapidă deteriorare a acestuia. S-a încercat apoi reutilizarea ca atare după îndepărtarea amestecului de reacţie.

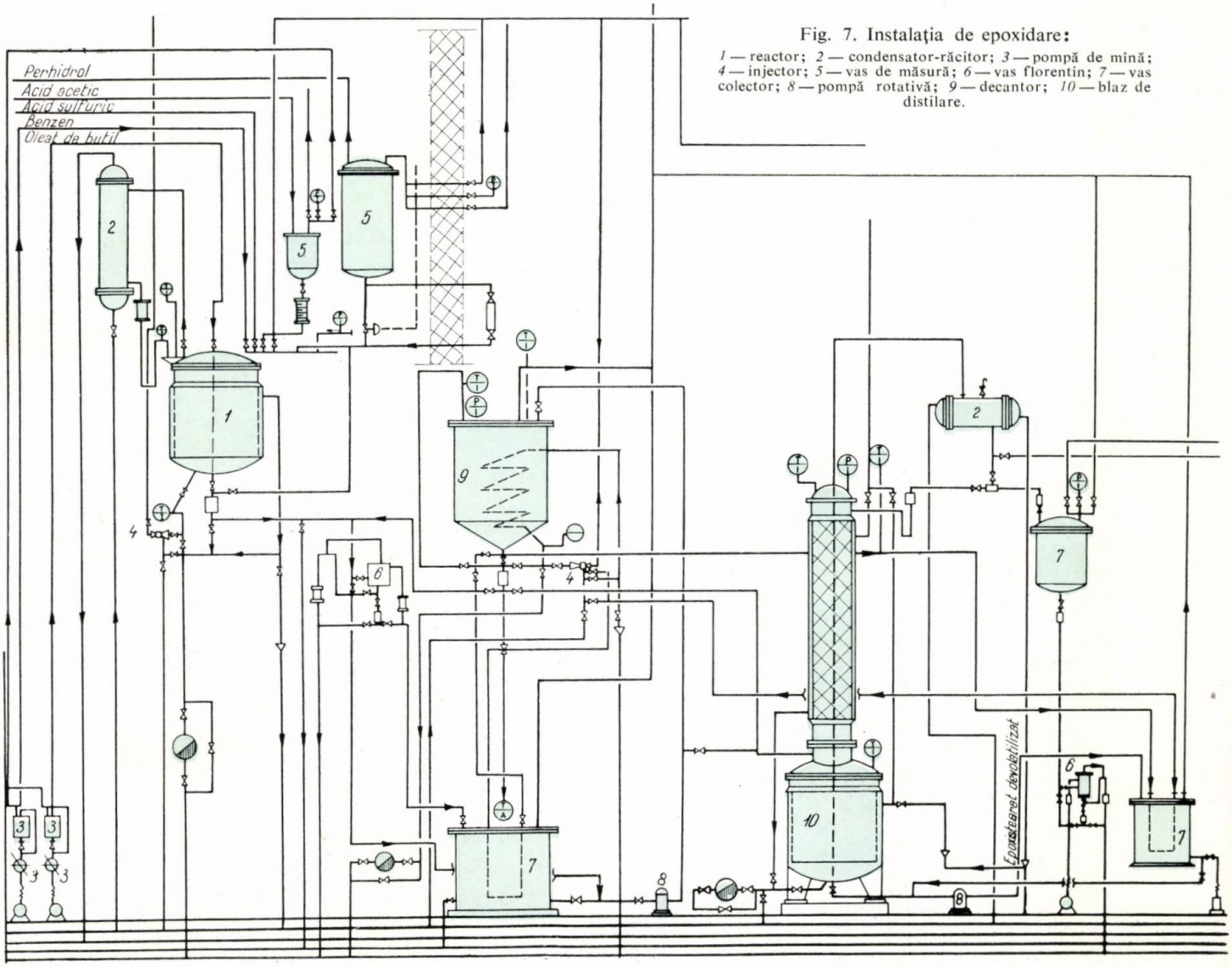


Fig. 7. Instalaţia de epoxidare:
1 — reactor; *2* — condensator-răcitor; *3* — pompă de mină; *4* — injector; *5* — vas de măsură; *6* — vas florentin; *7* — vas colector; *8* — pompă rotativă; *9* — decantor; *10* — blaz de distilare.

cului de reacție. Acidul acetic reținut era dozat și considerat la cantitatea totală de acid necesară pentru șarja următoare. În aceste condiții, aceeași rășină a corespuns foarte bine la zece șarje consecutive (tabela 13) și se presupune că va putea corespunde la circa 20 de șarje, fără a se mai pune problema regenerării. Este important ca în reacție să nu existe ioni de metale grele, care inhibă epoxidarea și otrăvesc catalizatorul.

Concluzii

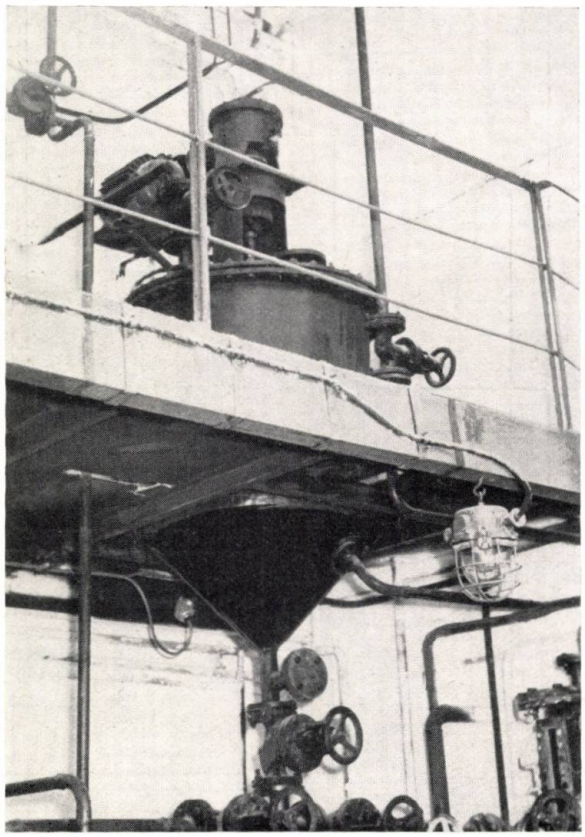
Lucrarea prezentată tratează unele aspecte ale epoxidării unor compuși olefinici.

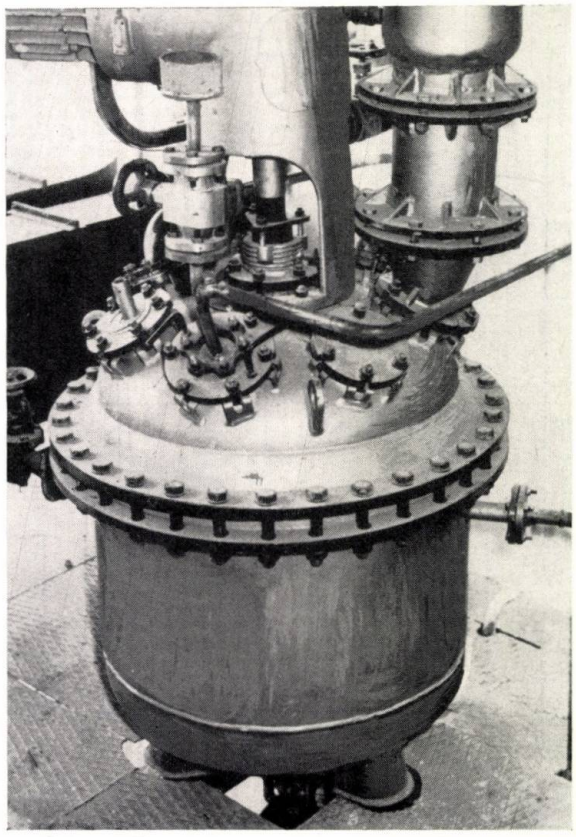
Epoxidarea este un procedeu interesant și cu posibilități de aplicare industrială în țara noastră, având în vedere că dispunem de o bază de materii prime olefine și produși naturali corespunzători valorificării prin acest procedeu, de o industrie de materiale plastice care necesită plastifianți epoxidați și stabilizatori epoxi etc. și de produși epoxidați cu valorificări și pentru fungicide și altele.

În figura 7 se prezintă o instalație experimentală pentru cercetarea unor compuși epoxidați.

Bibliografie

1. *** În: Chemische Ind. nr. 11, nov. 1962, p. 687.
2. Russel, V. Cleve și Mullins, D. M. În: Ind. Eng. Chem. **50**, nr. 6, iun. 1958, p. 873.
3. Prileschajew, N. În: Berichte **42**, 1909, p. 4 811.
4. Gall, R. G. și Greenspan, F. P. În: Ind. Eng. Chem. nr. 1, ian. 1955, p. 147.
5. Witnes, L. P., Swern, D. ș.a. În: Ind. Eng. Chem. nr. 11, nov. 1955, p. 2 303.
6. Dvorak, Y., Nejedly, E. În: Chemicky Prumysl, **33**, nr. 8, aug. 1958, p. 209.
7. Niederhauser, N. D. și Koroly, Y. E. Patent S.U.A. 2485160, 1949.
8. Findley, Th., Swern, D. și Sconlox, Y. În: Jour. of the Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 412.
9. Swern, D., Findley, Th. și Sconlox, Y. În: Painl, Vormish Product. **46**, nr. 8, aug. 1956, p. 32.
10. Latourette, H. K. ș.a. În: The Journ. of the Chem. Oil Soc. nr. 11, nov. 1960, p. 420.





Aspecte de la instalația experimentală a compușilor epoxidați, fabrica „Solventul" — Timișoara.

E. Steckl

Acțiunea de combatere a coroziunii în cadrul Combinatului chimico-metalurgic — Baia Mare

Acțiunea de combatere a coroziunii în cadrul Combinatului chimico-metalurgic — Baia Mare s-a desfășurat în cadrul serviciului tehnic, numindu-se un inginer responsabil cu această problemă și formîndu-se totodată colective de muncă în secțiile productive.

Încă în cursul anului 1960 s-a luat o serie de măsuri preliminare în această problemă, și anume:

— clasificarea mediului din punctul de vedere al coroziunii, stabilindu-se, în măsura posibilului, cauzele coroziunii de la caz la caz, măsurile de prevenire și perioada lor de repetare;

— în ceea ce privește coroziunea tehnologică, s-au elaborat instrucțiuni pentru folosirea materialelor corespunzătoare la diferite utilaje de bază;

— inginerul responsabil cu coroziunea a primit sarcina de a participa la comisia de recepție a materialelor și la comisia de recepție a lucrărilor de investiții și reparații capitale;

— s-au elaborat instrucțiuni provizorii pentru lucrările de protecție anticorosivă;

— s-a procurat material documentar în domeniul coroziunii.

În anul 1962 acțiunea de combatere a coroziunii s-a desfășurat în următoarele direcții:

1. Organizarea urmăririi degradărilor suferite de utilajele expuse la coroziune

Sarcina de bază în acțiunea de combatere a coroziunii constă în reducerea pagubelor materiale, provocate de cantitățile imense de metal care se distrug anual.

O mare parte a producției mondiale de metale se folosește, după cum este cunoscut, pentru înlocuirea cantităților distruse de pe urma acțiunii corosive a mediului exterior, respectiv din cauza coroziunii tehnologice.

Menționăm, în această ordine de idei, că numai la uzina noastră s-au colectat în anii 1958—1960 circa 2 000 t de fier vechi și circa 800 t de fontă. Este evident că, din cauza lipsei de urmărire, nu se pot stabili și defalca în mod precis cauzele științifice ale degradării acestei cantități de metal, însă este cert că cea mai mare parte se datorește coroziunii agenților externi, și numai o mică parte a distrugerilor este provocată de solicitări termice sau mecanice. O parte apreciabilă din aceste deteriorări se datorește coroziunii normale tehnologice, iar o altă parte se datorește lipsei unui material corespunzător, perfect adaptat cerințelor procesului tehnologic (brațe, dinți pentru cuptoare, căldări etc.).

De aceea s-a considerat ca o sarcină predominantă în domeniul combaterii coroziunii organizarea unor evidențe privind întreținerea utilajelor. În acest sens s-au întocmit, în secțiile productive și în atelierele de întreținere, registre de evidență a utilajelor. Acest registru cuprinde denumirea utilajului cu caracteristici și, în special, materialul de construcție, faza tehnologică, cauza coroziunii (atmosfera ambiantă, concentrația gazelor nocive, umiditatea, scurgerea de leșii și acizi etc.). Totodată, în registre sînt prevăzute mijloacele de combatere prin protejarea suprafețelor metalice prin vopsire cu lacuri anticorosive, ungere, aerisire etc., cu perioada de repetare a măsurilor luate.

Se poate afirma că, în general, întreținerea utilajelor din secțiile productive s-a îmbunătățit și că această îmbunătățire nu se datorește numai faptului că utilajele sînt vopsite sau revopsite mai frecvent, ci și alegerii unor lacuri și vopsele mai corespunzătoare. În această ordine de idei trebuie arătat că utilajele nefolosite sînt predate la magazia de utilaje, unde sînt conservate — în majoritatea cazurilor — în bune condiții. Secțiile au primit dispoziții ca toate utilajele predate la magazia de utilaje să fie vopsite sau unse.

Pînă în prezent nu s-a găsit o metodă satisfăcătoare în vederea curățării rapide a pieselor înainte de a fi vopsite. Pentru protejarea suprafețelor metalice, s-au folosit următoarele substanțe peliculogene:

— vopsele de ulei, de diferite culori, pentru suprafețe metalice și nemetalice;
— vopsea nitroemail (diferite culori);
— lacuri;
— vopsea duco;
— miniu de plumb;
— izorină și motorină.

În afară de vopselele clasice, s-a încercat folosirea unui email pe bază de clorcauciuc, cu rezultate corespunzătoare. Acest produs al fabricii de lacuri și vopsele « 13 Septembrie » — București rezistă la acțiunea gazelor corosive emanate în secția de acid clorhidric, avînd o durată de rezistență cu mult mai mare decît aceea a vopselelor obișnuite.

La secția de acid sulfuric se folosește bronzul de aluminiu cu rezultate satisfăcătoare.

Trebuie accentuat faptul că, ori de cîte ori vopsirea se execută pe o suprafață metalică bine curățată, rezistența peliculei este suficient de mare; or, de multe ori această curățare nu se execută în mod reglementar și, în astfel de cazuri, desigur că revopsirea nu are nici un efect.

2. Înlocuirea conductelor metalice cu conducte din PCV

Pînă în prezent s-au înlocuit 700 m conducte metalice sau de gresie cu țevi din PCV.

Din experiența folosirii unor materiale plastice în cursul unui an, se pot arăta următoarele:

a) Pentru țevi și piese din PCV:

— rezistența mecanică, deși mare (300—600 kg/cm²), nu este suficientă pentru susținere fără suporturi;

— rezistența chimică — în condițiile produselor vehiculate în uzină — este foarte bună;

— domeniul de folosire este pînă la circa 50°C;

— proprietățile termice (coeficientul de dilatare, deformația la cald și la temperatura ambiantă, căldura specifică) cunoscute din literatura de specialitate n-au putut fi verificate; în schimb, punctul de înmuiere s-a dovedit a fi între 60 și 70°C.

b) Pentru țevile de polietilenă mai puțin folosite a fost încercată acțiunea leșiilor calde (presiunea 3 kg/cm², temperatura 40—60°C), însă în aceste condiții n-au rezistat. Ele au fost încercate la recircularea electrolitului (cupru electrolitic) și la refularea suspensiei de pămînt filtrant, cu rezultate negative.

În această ordine de idei se poate menționa un aspect negativ al folosirii țevilor de PCV sau din polietilenă pentru vehicularea gazelor: prin deformarea lor sub sarcină proprie se pot ivi, în anumite cazuri, dopuri de lichid (apă antrenată, vapori condensați), ducînd la dereglarea procesului tehnologic respectiv.

În viitor trebuie pus un accent mai mare pe amplasarea și așezarea țevilor din materiale plastice pe un suport adecvat.

Actualmente, uzina are un personal calificat, care poate executa lucrările de sudură cu materiale plastice și confecționarea unor piese, cum ar fi: robinete, pîlnii, coloane de reacție, cuve experimentale de electroliză, hote pentru evacuarea gazelor, găleți, linguri, dispozitive de dozare și diferite căptușeli.

De asemenea s-a executat căptușirea unei celule de electroliză cu email epodur (din rășină sintetică epoxi). Lucrarea are un caracter experimental, urmînd a se furniza date cu privire la posibilitatea de protejare și izolare a betonului de căptușeala de plumb și de electrolit. Cuva protejată a prezentat următoarele caracteristici:

— betonul a fost turnat cu circa doi ani în urmă, cuva fiind în funcțiune de la această perioadă;

— la mijlocul anului 1962 suprafața betonului a fost sclivisită;

— la începerea lucrării, scliviseala a prezentat fisuri pe pereții laterali, iar fundul a prezentat crăpături multiple;

— s-a constatat că scliviseala de pe fundul cuvei se desprindea atunci cînd se călca pe ea. Betonul de sub scliviseală prezenta o culoare albăstruie, dovedind infiltrări ale electrolitului în masa de beton.

Protejarea cu email epodur s-a efectuat în modul următor: pe fundul cuvei și pe locurile de pe pereți care prezentau fisuri s-a aplicat prin pensulare un amestec mai gros decît emailul propriu-zis, avînd o umplutură de bioxid de titan în plus. Acest strat s-a lăsat să se usuce 32 de ore. S-au aplicat prin pensulare patru straturi de email epodur la intervale de 24 de ore și s-a aplicat, prin pulverizare cu un aparat de vopsit, un ultim strat de email epodur.

Căptușeala de plumb poate fi aplicată peste protecția cu epodur, la un interval de 48 de ore de la aplicarea ultimului strat.

Protecția cu email epodur pe beton a fost executată la întreprinderea Anticorosiv. În privința eficacității protecției cu email epodur, rezultatele vor putea fi stabilite după o perioadă destul de lungă.

În cursul acestui an se va face o încercare și cu lac pe bază de polietilenă sulfoclorurată.

3. Determinarea condițiilor de folosire și de rezistență la coroziune a diferitelor metale și aliaje

În cadrul acțiunii de combatere a coroziunii s-a studiat comportarea diferitelor metale și aliaje la acțiunea agenților corosivi. Astfel s-a studiat comportarea fierului și a aliajelor de fier în mediul de acid sulfuric de diferite concentrații, diferiți acizi în amestec, acid azotic și acid clorhidric.

S-a studiat comportarea plumbului față de diferite medii agresive, acide și bazice.

S-a întocmit un studiu privind utilizarea și comportarea produselor refractare în metalurgia neferoasă; această lucrare cuprinde caracterizarea utilajului din punct de vedere termic și condițiile de funcționare a refractarelor.

Aceste studii au fost difuzate la serviciile și secțiile interesate pentru informare, în vederea combaterii coroziunii tehnologice în secțiile productive.

Pentru evitarea deteriorării diferitelor instalații și utilaje cauzate de agenții chimici, singura măsură oportună este aceea de a folosi metale și aliaje avînd o rezistență bună față de agenții agresivi. În cadrul acțiunii de combatere a coroziunii, s-au făcut unele încercări preliminare: astfel, s-a urmărit comportarea fontelor silicioase utilizate la pompe antiacide, precum și la diferite piese din secția de acid sulfuric. Încercările de laborator au dus la următoarele concluzii: dacă fonta silicioasă are un conținut $< 14\%$ siliciu, acidul este mai diluat și temperatura mai mare, se observă o separare a grafitului ducînd la o coroziune excesivă, pînă la dizolvarea completă în decurs de 10 ore.

O problemă destul de serioasă este și pericolul de distrugere a sapelor antiacide de la cuptoarele cu mufă pentru fabricarea acidului clorhidric (în special cele de la periferia cuptorului), din cauza folosirii unui aliaj necorespunzător.

Inițial, cuptorul a funcționat cu sape antiacide din fontă cu crom de compoziție: Cr — 25,20%; Mn — 0,82%; Ni — 0,20%; Fe — 68,68%; Si — 0,47%.

Consumul de sape fiind mic, o garnitură rezistă o perioadă de o jumătate de an. S-a constatat că fontele utilizate au un conținut de crom de 0,1—9%, ceea ce duce la deteriorarea lor.

Pentru a preîntîmpina aceste deteriorări (la cuptoarele de prăjire de la acid sulfuric), s-au luat măsuri ca responsabilul cu coroziunea să facă parte din comisia de recepție a materialelor și să verifice înainte de întrebuințare aceste piese; se vor monta numai piesele corespunzătoare, cele necorespunzătoare se vor refuza.

Se poate menționa în această ordine de idei că s-a făcut o serie de încercări privind fabricarea, respectiv folosirea așa-numitului «plumb chimic» (plumb cu 0,8% Cu). Conform datelor din literatura de specialitate și după experiența acumulată în uzină, acest aliaj prezintă o rezistență mecanică foarte bună și o rezistență chimică excepțională față de acidul sulfuric.

Totodată s-au făcut încercări pentru obținerea unor betoane rezistente la coroziunea acidă, betoane «ocratate», respectiv betoane îmbibate în acid fluosilicic, obținînd rezultate pozitive. Aceste încercări au fost efectuate pe niște piese mici de beton. Se propune ca aceste încercări să fie executate de către un institut de specialitate.

4. Materiale plastice folosite ca izolatoare (dielectrice)

La reconstruirea bateriilor de celule de electroliză, s-au folosit, pentru izolarea de pămînt și pentru izolarea celulelor între ele, plăci din materiale plastice. Astfel, izolarea stîlpilor de susținere din beton s-a executat cu straturi alternative de covor PCV (durovincovor PCV). Rezistența față de pămînt a celulelor (fără circulație de electrolit) a fost de 10—15 000 ohmi.

Țevile de polietilenă (tăiate longitudinal sub formă de manșoane) se folosesc pentru izolarea conductelor de plumb. Unul dintre factorii care a contribuit în cea mai mare măsură la ameliorarea randamentului de curent la cupru electrolitic a fost izolarea electrică corespunzătoare a instalației. (Ameliorare de peste 5% față de realizările din anul 1961.)

Pentru documentarea inginerilor și tehnicienilor în problema coroziunii s-au ținut mai multe conferințe, dintre care se menționează:

— Coroziunea (noțiuni generale).

— Coroziunea utilajului chimic.

— Combaterea coroziunii în industria chimică.

S-a depus un efort susținut în legătură cu documentarea în acest domeniu, obținîndu-se o serie de documentații în ceea ce privește coroziunea în general, coroziunea în industria chimică, protecția catodică și altele. În cadrul mișcării de inovații, s-au elaborat unele teme privind coroziunea.

În vederea îmbunătățirii continue a muncii pentru combaterea coroziunii cît și pentru crearea unei acțiuni de masă în această problemă, în cadrul combinatului s-au înființat colective de coroziune la secțiile de acid sulfuric, chimice, de cupru electrolitic, topitorie și la serviciul mecanic-șef, cuprinzînd în general un inginer și doi tehnicieni și muncitori. Sarcina colectivelor constă în rezolvarea problemelor ce revin din planul de lucru al serviciului tehnic în sectoarele respective și în luarea de măsuri ce concură la combaterea coroziunii.

Gh. Văsaru

METODE DE SEPARARE A IZOTOPILOR STABILI

II. Metode bazate pe procese reversibile

DISTILAREA

Posibilitatea de separare prin distilare — larg utilizată pentru concentrarea izotopilor uşori — se bazează pe utilizarea diferenţei ce există între compoziţia izotopică a fazei lichide şi cea a fazei gazoase la echilibru. Componentul mai volatil se va concentra în fază gazoasă, iar cel mai puţin volatil — în fază lichidă. Multiplicarea efectului elementar de separare se realizează în instalaţii de diferite construcţii (coloane cu talere sau cu umplutură), pe contul unei circulaţii în contracurent a celor două faze.

Calculul coloanelor de distilare necesită cunoaşterea coeficientului de separare, precum şi a uneia dintre caracteristicile elementului de separare: înălţimea echivalentă a unui taler teoretic*, randamentul talerului etc.

Coeficientul de separare. Faptul că diferenţa între speciile izotopice ale uneia şi aceleiaşi substanţe nu este prea mare (cu excepţia izotopilor hidrogenului şi heliului) permite să considerăm soluţiile izotopice supuse separării ca ideale, atît în fază lichidă cît şi în fază gazoasă. În acest caz, coeficientul de separare la distilare va fi dat de raportul presiunilor parţiale ale componentelor izotopice pure, în stare de vapori saturaţi, la temperatura fazei lichide, adică:

$$\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0}, \qquad (1)$$

indicele 1 referindu-se la componenta mai volatilă, iar 2 — la componenta mai puţin volatilă. Într-adevăr, dacă într-un amestec izotopic binar, în fază lichidă, conţinutul celor doi componenţi este x, respectiv $1-x$, iar presiunea vaporilor lor, în stare pură, la o temperatură dată, este P_1^0, respectiv P_2^0, atunci presiunea vaporilor lor deasupra fazei lichide — conform legii lui Rayleigh — va fi: $P_1 = xP_1^0$ şi $P_2 = (1-x)\,P_2^0$. În fază de vapori, însă, raportul presiunilor parţiale va fi egal cu raportul fracţiilor molare x_1 şi $1-x_1$, aşa că:

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1}{1-x_1}$$

sau:

$$\alpha = \frac{x_1\,(1-x)}{x\,(1-x_1)} = \frac{P_1^0}{P_2^0},$$

adică relaţia (1).

În tabela 1 se prezintă coeficienţii de separare la distilare pentru diferiţi compuşi izotopici [1].

Tabela 1

Compusul	α la temperatura de fierbere	Temperatura de fierbere, °C	Compusul	α la temperatura de fierbere	Temperatura de fierbere, °C
$H_2 - HD$	1,58	−252,9	$^{12}CO - {}^{13}CO$	1,011	−191,3
$NH_3 - NH_2D$	1,039	− 33,6	$^{12}CH_4 - {}^{13}CH_4$	1,011	−161,4
$H_2O - HDO$	1,028	100	$^{14}N_2 - {}^{14}N^{15}N$	1,011	−195,8
$^{11}BF_3 - {}^{10}BF_3$	1,003	−101,7	$C^{16}O - C^{18}O$	1,005	−191,3
$^{11}BCl_3 - {}^{10}BCl_3$	1,008	12,7	$H_2{}^{16}O - H_2{}^{18}O$	1,0032	100

* Prin înălţimea echivalentă a unui taler teoretic se înţelege acea lungime de coloană în care se realizează un grad de echilibrare determinat. Această noţiune se utilizează pentru coloanele cu umplutură şi caracterizează parţial eficacitatea separării.

După cum reiese din tabela 1, coeficientul de separare se micşorează pe măsura creşterii greutăţii atomice a izotopului. În concluzie, este recomandabil ca distilarea să fie utilizată în special la separarea izotopilor uşori. Ea nu este eficace pentru greutăţi atomice ce depăşesc mult pe 20.

De asemenea, pentru un amestec izotopic dat se constată o apropiere a lui α de unitate, o dată cu creşterea temperaturii; deci este mai avantajoasă efectuarea separării prin această metodă la temperaturi joase.

În majoritatea cazurilor, compusul mai volatil este compusul ce conţine izotopul uşor. Aceasta înseamnă că, în cazul egalităţii forţelor van der Waals pentru diferite molecule izotopice, frecvenţa de vibraţie în faza condensată este mai mare pentru molecule uşoare. În consecinţă, căldura de evaporare a izotopului uşor este mai mică, iar presiunea parţială mai mare decît pentru izotopul greu. Excepţiile ce există (în cazul sistemelor $^{10}BF_3 - {}^{11}BF_3$, $CH_4 - CD_4$, $CH_6 - CD_6$, unde compuşii cu izotopul mai greu sînt mai volatili) pot fi explicate prin faptul că micşorarea frecvenţei de vibraţie la condensare este mai mare în cazul moleculelor uşoare [2], precum şi prin faptul că forţele van der Waals pentru molecule grele sînt mai mici decît pentru cele uşoare [3].

Încercări de deducere teoretică a coeficientului de separare au fost întreprinse de Lindemann [4], dar rezultatele obţinute sînt calitative. De aceea, deocamdată, experienţa constituie singura sursă de informaţie asupra lui α.

Dependenţa lui α de concentraţia izotopului. Dacă soluţiile compuşilor izotopici sînt ideale, în ambele faze, iar molecula conţine numai un singur atom al izotopului de extras (de exemplu $H_2{}^{18}O$, ^{13}CO, $HC^{15}N$, la concentrarea ^{18}O, ^{13}C sau ^{15}N), atunci coeficientul de separare este egal cu raportul presiunilor parţiale şi nu va depinde de concentraţie. Moleculele ce conţin cîţiva atomi ai izotopului de extras posedă grade diferite de substituţie, de exemplu H_2O — două grade (HDO şi D_2O), NH_3 — trei grade (NH_2D, NHD_2 şi ND_3). Coeficientul de separare pentru fiecare specie este diferit, iar concentraţiile relative ale fiecărei specii se schimbă cu variaţia concentraţiei totale a izotopului. La probabilităţi egale de distribuţie a izotopului între speciile moleculare ale soluţiei ideale, în ambele faze, şi la o dependenţă determinată a presiunii vaporilor saturaţi de gradul de substituţie, coeficientul de separare nu depinde de gradul de substituţie izotopic, deci de concentraţia lui. Concentraţia izotopului influenţează asupra coeficientului de separare numai la izotopii hidrogenului. Distilarea la presiune constantă arată că creşterea conţinutului în izotopul greu duce la creşterea temperaturii de fierbere şi la scăderea coeficientului de separare. Deci, coeficientul de separare scade pe măsura îmbogăţirii în componentă grea. De exemplu, pentru sistemul H_2-D_2, în caz că $x = 0$, 0,5; 1, $\alpha = 2{,}67$; 2,65; 2,53.

Creşterea coeficientului de separare poate fi realizată prin:

— scăderea temperaturii (adică efectuarea distilării sub vid). Acest procedeu duce însă la o creştere a volumului instalaţiei;

— rectificarea cu o a treia componentă (care poate fi un lichid organic — în cazul distilării apei — ce dă cu H_2O şi D_2O soluţii neideale);

— distilarea în vecinătatea punctului critic (aplicabilă în special la izotopii hidrogenului atunci cînd se concentrează prin distilarea amoniacului).

Coloana de separare. În literatură este descris un mare număr de coloane de laborator şi tehnologice de diferite tipuri. Aplicarea lor la separarea izotopilor a dus la necesitatea măririi numărului de talere teoretice. În construcţia acestor coloane trebuie să se asigure:

— O mărime minimă a înălţimii echivalente a unui taler teoretic. Aceasta se realizează prin utilizarea coloanelor cu talere rotative; ele permit o micşorare a înălţimii echivalente a talerului teoretic la 1—2 cm. În prezent, datorită existenţei unei umpluturi eficace, se revine iar la coloana cu umplutură în care înălţimea talerelor teoretice creşte pînă la 4—5 cm; această creştere este însă compensată de simplitatea construcţiei coloanei. În coloanele de laborator mici şi medii se poate atinge o înălţime a talerelor teoretice de 1—3 cm.

— Micşorarea timpului de echilibrare — în limitele posibile — pe contul micşorării capacităţii coloanei şi, mai ales, a fierbătoarelor, la viteze de evaporare cît mai mari şi viteze mari de alimentare cu materie primă. Aceste cerinţe sînt compatibile în limite înguste. Cu cît este mai mare coloana, cu atît este mai mare capacitatea ei şi mai grea alimentarea cu vapori în cantităţi suficiente din fierbătoare de mică capacitate. Micşorarea capacităţii coloanei se poate face micşorînd secţiunea ei, dar aceasta este legată de necesitatea micşorării vitezei de alimentare cu materie primă şi evaporare, deoarece la forţarea peste măsură a funcţionării coloanei se micşorează numărul talerelor teoretice.

Foarte eficace s-a dovedit coloana construită de Huffmann şi Urey, care constă din alternarea talerelor conice fixe şi rotative pe axul central şi cilindrul exterior (peretele) al coloanei [5]. Forţa centrifugă de rotaţie întinde lichidul într-un strat subţire pe suprafaţa rotitoare a conului şi-l dispersează pe ea. Vaporii trec pe un drum întortocheat, printre conuri. Toate acestea asigură un contact intim între cele două faze şi permit apropierea conului de 1 cm, deoarece 1—1,5 perechi de conuri sînt echivalente cu un taler teoretic la viteze de rotaţii de ordinul a 300 rot/min.

Aplicaţii la separarea izotopilor

Deuteriul. Distilarea simplă a hidrogenului lichid a fost utilizată de Urey, Brickwedde şi Murphy în lucrările ce au condus, în 1932, la descoperirea deuteriului. Hidrogenul lichid s-a evaporat la presiunea corespunzătoare punctului triplu pînă s-a atins a 1/4 000 parte din cantitatea iniţială. În aceste resturi, deuteriul s-a îmbogăţit de 30 de ori şi a fost descoperit pe cale spectrală.

Actualmente, distilarea constituie una dintre posibilităţile de bază pentru producerea industrială a apei grele. Printre cele mai economice posibilităţi se numără:

a) *Distilarea hidrogenului.* Datorită valorii mari a coeficientului de separare, materia primă de prelucrat, dimensiunile instalaţiei şi consumul de energie în acest caz nu sînt prea mari (pentru 1 kg D_2O se folosesc 4 000—6 000 kWh). Încercări de realizare a acestei metode s-au făcut în diferite ţări. În S.U.A. a fost elaborat un proiect de instalaţie mare, dar n-a fost realizat din cauza lipsei de experienţă în ceea ce priveşte operaţia cu mari cantităţi de hidrogen lichid, precum şi din cauza dificultăţilor de ordin tehnic [6]. Prima realizare a producerii apei grele pe cale industrială, prin distilarea hidrogenului lichid, s-a obţinut în U.R.S.S. [7]. S-au utilizat agregate ce prelucrau 4 000 m^3 hidrogen/h, fiecare cu cîte o producţie de aproximativ 4 t D_2O pe an. Gradul de extracţie a deuteriului era de aproximativ 90%, separarea efectuîndu-se într-o coloană ce combina concentrarea cu diluarea; concentraţia HD în produs era de 10%, concentraţia finală efectuîndu-se prin alte metode. Consumul de energie: aproximativ 6 000 kWh/kg D_2O.

b) *Distilarea amoniacului.* Coeficientul de separare pentru amoniac este considerabil mai mic decît pentru hidrogen. În ambele cazuri, cheltuielile de energie sînt comparabile (deoarece distilarea NH_3 se poate efectua la temperatura camerei, valoarea mică a coeficientului de separare este compensată de lipsa compresoarelor şi a altor aparate din ciclul frigorific necesar la distilarea hidrogenului). În cazul distilării amoniacului, consumul de energie este de aproximativ 2 000—6 000 kWh/kg D_2O, în funcţie de schema termică şi de tipul umpluturii. Această metodă este utilizată pentru concentrarea deuteriului în S.U.A.

În ambele metode producţia este dependentă de sursele de hidrogen sau de amoniac. Această limitare se poate înlătura dacă se utilizează hidrogenul sau amoniacul numai în calitate de agent de distilare, pentru restabilirea conţinutului de deuteriu în gazele diluate, pe contul schimbului izotopic cu apa [8]. Evident, prin aceasta creşte consumul de energie pe kilogram de D_2O.

c) *Distilarea apei.* S-a utilizat pe scară industrială. În S.U.A., în perioada 1944—1945 au funcţionat trei instalaţii, care produceau aproximativ 14 t de D_2O pe an. Volumul instalaţiilor era foarte mare: de exemplu primul etaj al celei mai mici instalaţii, care producea 4 t D_2O pe an, consta din cinci coloane cu diametrul de 4,5 m fiecare; cascada avea opt etaje. Sistemul a funcţionat sub vid. Producţia s-a dovedit a fi foarte scumpă; din cauza construcţiei nereuşite a talerelor, producţia a fost de două ori mai mică decît cea proiectată. Spre sfîrşitul anului 1945, instalaţiile au fost oprite din cauza neeconomicităţii lor.

Metoda distilării apei poate fi totuşi perfecţionată prin utilizarea unei scheme termice raţionale şi a unei umpluturi eficace. Baertschi şi Kuhn [9] au propus ca metoda distilării să fie utilizată în special pentru concentrarea finală a apei grele; în acest caz se prelucrează cantităţi mai mici de materie primă şi, deci, consumul de energie nu joacă un rol esenţial.

Tabela 2

Izotopul şi concentraţia sa naturală	Compusul de distilat	Coeficientul de separare la temperatura de fierbere	Concentraţia atinsă, %	Producţia instalaţiei	Date asupra coloanei			
					înălţimea, m	diametrul, mm	umplutură	IETT, * mm
D 0,015%	hidrogen	1,5	10	~4 t/an	10	1 200	talere căpăcele	300
	amoniac	1,04	—	—	40	—	Spraypak	—
	apă	1,026	92	~4 t/an	48	4 500	talere căpăcele	700
^{3}He 10^{-4}%	heliu	3	99,995	funcţ. periodic	0,2	10	inele ∅2 mm	25
^{11}B 19%	BCl_3	1,003	57	100 g	12	21	spirale sîrmă	—
	BF_3	1,009	96	4 l/zi (gaz)	12	12	∅1,5 mm	20
^{13}C 1%	CH_4	1,01	—	—	1	—	—	50
	CO	1,011	3,5	—	3,75	17	spirale	27
^{18}O 0,2%	H_2O	1,0032	24,5	2 kg	16,5	20	spirale	10
	CO	1,007	0,5	funcţ. periodic	3,75	17	inele Dixon	27

* IETT — înălţimea echivalentă a unui taler teoretic.

D. Barb, R. Bucur şi A. Olariu, de la Institutul de fizică atomică — Secţia Cluj, au făcut o generalizare a ecuaţiei de separare prin distilare a unui amestec izotopic binar pentru cazul regimului profilat. Ecuaţia a fost verificată experimental şi pentru cazul unui amestec ternar (sistemul H_2O — HDO — D_2O) [10]. Înălţimea echivalentă a talerului teoretic obţinut într-o coloană ce opera la presiunea atmosferică a fost de 6 cm, în cazul utilizării unei umpluturi de şpan semicilindric de aluminiu.

Alţi izotopi. *Oxigenul.* Pentru concentrarea ^{18}O prin distilarea apei s-a utilizat o cascadă din trei coloane, cu diametrul de 62, 52 şi 20 mm. Din cauza diametrului mic, asemenea coloane sînt foarte sensibile la violarea regimului de funcţionare pe contul schimbului de căldură cu exteriorul (un astfel de schimb duce la condensarea unei părţi din gaz sau la evaporarea unei părţi din lichid, adică la schimbarea hidrodinamicii coloanei, ceea ce duce la o separare mai mică). De aceea, instalaţiile necesită izolaţii termice eficace (cămăşi de vid etc.) [11].

O altă problemă importantă ce se pune în cazul unor astfel de instalaţii este dozarea precisă a micilor cantităţi de lichid supuse separării; în acest scop se utilizează fie pompe de laborator miniatură [12], fie dozatoare bazate pe evaporare controlată [13].

Neonul. Pentru separarea izotopilor neonului, Keesom a utilizat cu succes distilarea fracţionată [14]. S-au obţinut din 420 l neon, sub formă gazoasă, două fracţiuni cu greutatea atomică 20,043 şi 21,137 şi, de asemenea, 135 l cu greutatea atomică 20,785, în loc de 20,183 în neonul natural.

Azotul-15, *borul*-11 şi *carbonul*-13 s-au obţinut numai în cantităţi mici de laborator sau la scară semiindustrială. În tabela 2 se prezintă caracteristicile cîtorva instalaţii de separare a izotopilor prin distilare [15].

SCHIMBUL IZOTOPIC

Numim reacţie de schimb izotopic acea reacţie chimică în care izotopii unui element îşi schimbă locurile între două sau mai multe molecule. O astfel de redistribuţie a izotopilor reprezintă o reacţie chimică reversibilă cu o cinetică şi o constantă de echilibru determinate.

Unii atomi ai unui element dat cu poziţii determinate în moleculă pot să nu ia parte la schimb sau să se schimbe cu o altă viteză decît cei din alte poziţii. Schimbul poate avea loc între două gaze, între un gaz şi o soluţie etc.

Mecanismul schimbului izotopic este strîns legat de mecanismul reacţiilor chimice care îl provoacă, iar tendinţa de schimb este caracterizată direct de mobilitatea atomilor în structură. În acest fel, studiul schimbului izotopic constituie una dintre metodele actuale importante de soluţionare a multor probleme de teoria structurii chimice, reactivitate şi mecanism al reacţiilor chimice.

Coeficientul de schimb. Să examinăm reacţia de schimb izotopic:

$$A^{*}B + AC \rightleftharpoons AB + A^{*}C \qquad (2)$$

pentru care atomii izotopici A^{*} şi A se schimbă între moleculele AB şi AC. Ca la orice reacţie chimică, după un anumit timp se atinge starea de echilibru, cu constanta de echilibru obişnuită:

$$k = \frac{[A^{*}C]\,[AB]}{[AC]\,[A^{*}B]}. \qquad (3)$$

În tabela 3 se dau constante de echilibru pentru cîteva reacţii de schimb izotopic [16].

Adesea, echilibrul izotopic se caracterizează prin coeficientul de schimb sau coeficientul de separare:

$$\alpha = \left(\frac{A^{*}}{A}\right)_{AC} : \left(\frac{A^{*}}{A}\right)_{AB}, \qquad (4)$$

egal cu raportul concentraţiilor relative ale izotopilor elementului A în ambele substanţe ce reacţionează, AB şi AC. În cazul reacţiilor date în tabela 3, coeficientul de separare este egal cu constanta de echilibru. Pentru reacţii mai complicate, unde moleculele conţin mai mult decît un atom A ce poate reacţiona:

$$mA_n^{*}B + nA_mC \rightleftharpoons mA_nB + nA_m^{*}C \qquad (5)$$

expresia pentru α rămîne aceeaşi, dar $\alpha \neq k$.

Utilizarea lui α pentru caracterizarea echilibrului de schimb are avantajul că în (4) intră numai mărimi ce măsoară compoziţia izotopică a ambilor reactanţi, pe cînd în constanta de echilibru intră concentraţia moleculelor cu grade determinate de substituţie izotopică, ce nu pot fi găsite printr-o singură măsurătoare a compoziţiei izotopice a celor doi reactanţi.

Tabela 3

Reacţia	Temperatura, °C	
	0	25
1 $H_2O + HD \rightleftarrows HDO + H_2$	4,19	3,62
2 $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$	3,17	3,26
3 $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO$	3,76	3,80
4 $HDO + D_2 \rightleftarrows D_2O + HD$	3,54	3,11
5 $H_2O + D_2 \rightleftarrows D_2O + H_2$	14,82	11,25
6 $NH_3 + HDO \rightleftarrows NH_2D + H_2O$	1,64	1,61
7 $NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2$	6,85	5,83
8 $^{10}BF_3 + {}^{11}BCl_3 \rightleftarrows {}^{11}BF_3 + {}^{10}BCl_3$	1,1	1,09
9 $H^{13}CN + {}^{13}CN^{-} \rightleftarrows H^{13}CN + {}^{12}CN^{-}$	1,034	1,030
10 $^{15}NO + {}^{14}NH_4^{+} \rightleftarrows {}^{14}NO + {}^{15}NH_4^{+}$	1,042	1,038
11 $^{15}NH_3 + {}^{14}NH_4^{+} \rightleftarrows {}^{14}NH_3 + {}^{15}NH_4^{+}$	1,039	1,035
12 $1/2\ C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows 1/2\ C^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$	1,055	1,047
13 $^{35}ClO_4^{-} + H^{37}Cl \rightleftarrows {}^{37}ClO_4^{-} + H^{35}Cl$	1,092	1,080

Coeficientul de separare ar fi egal cu unitatea dacă între moleculele izotopice n-ar exista nici o diferenţă termodinamică. În acest caz, distribuţia izotopilor între AB şi AC ar fi în echilibru cu un raport A^*/A identic pentru ambele. Valoarea lui α poate diferi de unitate cu 10% sau chiar mai mult în cazul izotopilor hidrogenului şi cu cîteva procente pentru izotopii altor elemente.

Să examinăm calculul coeficientului de separare din datele analizei izotopice a amestecurilor echilibrate. Să notăm concentraţiile globale $AB + A^*B$ şi $AC + A^*C$ prin a şi b, iar conţinutul izotopului A^* în ele prin x şi y (în fracţiuni atomice). Atunci $A^*B = ax$, $AB = a(1-x)$, $A^*C = by$, $AC = b(1-y)$, de unde:

$$\alpha = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}. \tag{6}$$

Această expresie rămîne adevărată şi pentru reacţia (5), ca definiţie generală a coeficientului de separare.

Pentru calculul lui α nu este necesar să se măsoare compoziţia izotopică a ambilor reactanţi, ci este suficient să se cunoască pentru unul dintre ei mărimile x_0 (concentraţia iniţială) şi x (concentraţia la un moment dat, după atingerea echilibrului), respectiv y_0 şi y, deoarece x şi y sînt legaţi între ei prin ecuaţia de bilanţ de materie.

În cazul cînd substanţa AC nu a conţinut izotopul A^* pînă la schimb, avem:

$$ax_0 = ax + by. \tag{7}$$

Eliminînd pe y din (6) şi (7), obţinem:

$$\alpha = \frac{x}{1-x}\left(\frac{b}{a}\frac{1}{x_0 - x} - 1\right), \tag{8}$$

iar în caz că $x_0 \ll 1$, relaţia (8) devine:

$$\alpha = \frac{b}{a}\frac{x}{x_0 - x}, \tag{9}$$

Pentru reacţii de tipul (5), unde participă la schimb mai mulţi atomi A şi A^*, în fiecare moleculă repetarea acestor calcule duce la ecuaţii de tipul (8) şi (9), în care mărimile a şi b sînt înmulţite cu numerele n şi m de atomi A, care se schimbă în moleculele A_nB şi A_mC.

Aplicaţii la separarea izotopilor. Separarea izotopilor pe calea schimbului a fost fundamentată teoretic de U r e y şi utilizată de el şi colaboratorii într-o serie de lucrări. La început s-au utilizat coloane de schimb cu discuri conice rotitoare însă, ulterior, acestea au fost înlocuite cu coloane de sticlă dispuse în cascadă.

Perfecţionarea instalaţiilor de schimb merge pe linia simplificării, deservirii şi utilizării unor instalaţii ce realizează un contact cît mai intim. Prin utilizarea unor umpluturi foarte eficace, s-a asigurat o scădere a înălţimii echivalente a unui taler teoretic de la 16 cm, în cazul coloanelor lui U r e y, la 3—6 cm, în cazul coloanelor utilizate de B a b k o v şi J a v o r o n k o v.

Azotul. Pentru concentrarea lui ^{15}N, U r e y şi T h o d e au utilizat reacţia de schimb dintre amoniac şi o soluţie oarecare a unei sări de amoniu:

$$^{15}NH_3 + {}^{14}NH_4^+ \rightleftarrows {}^{14}NH_3 + {}^{15}NH_4^+$$

pentru care $k = \alpha = 1{,}034$ la 25°C.

Schimbul între NH_4NO_3 şi NH_3 se dovedeşte a fi o posibilitate comodă de obţinere a ^{15}N şi se utilizează destul de mult [12], [17], [18].

Foarte efectivă este şi reacţia de schimb [19]:

$$^{15}NO + H^{14}NO_3 \rightleftarrows {}^{14}NO + H^{15}NO_3,$$

unde ^{15}N se concentrează în acid. Utilizînd două coloane legate în serie, de 550 şi 520 cm lungime şi cu diametrul de 2,5 şi 0,5 cm, umplute cu spirale din oţel inoxidabil, cuplate cu cîte o coloană de schimb de 12 cm înălţime şi diametru 4,6, respectiv 3,6 cm, s-a obţinut, după cinci zile, o concentraţie de 6,75% $^{15}N_2$ în prima coloană; după atingerea acestei concentraţii a fost pusă în funcţiune coloana a doua, şi după 14 zile de funcţionare s-a atins concentraţia de 99,8% $^{15}N_2$. În 25 de zile s-au obţinut 6 g de azot, cu un conţinut de $^{15}N_2$ mai mare de 99%.

Sulful. Pentru îmbogăţirea izotopului greu al sulfului s-a utilizat reacţia [20]:

$$^{34}SO_2 + H^{32}SO^- \rightleftarrows {}^{32}SO_2 + H^{34}SO_3^-.$$

Cu o instalaţie de schimb similară celei pentru azot s-a obţinut, după 21 de zile, o soluţie îmbogăţită de 27% ^{34}S. Coeficientul de separare pentru această reacţie era de 1,012.

Carbonul. Reacţia de schimb cea mai convenabilă pentru concentrarea carbonului greu, ^{13}C, este [21]:

$$^{13}CN^- + H^{12}CN \rightleftarrows {}^{12}CN^- + H^{13}CN$$

unde izotopul greu se îmbogăţeşte în HCN. După 12 zile s-a atins starea staţionară, corespunzătoare lui 22% ^{13}C. Producţia este de 0,6 g ^{13}C/zi.

Oxigenul. Pentru îmbogăţirea oxigenului greu se utilizează în special reacţia [22]:

$$C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows C^{16}O^{18}O + H_2{}^{16}O$$

cu $\alpha = 1{,}046$ la 25°C. S-a obţinut o îmbogăţire în ^{18}O de 3,4 ori.

Borul. Pentru obţinerea ^{10}B au perspective reacţiile de schimb ale BF_3 cu complecşi organici şi conversia termică a fazelor. C o n n şi W o l f [23] descriu o instalaţie ce produce 640 g/24 h de bor cu un conţinut de 95% ^{10}B.

Litiul. Separarea izotopilor litiului se poate face prin reacţia de schimb $^6Li^+ + {}^7Li = {}^6Li + {}^7Li^+$ [24]. S-a reuşit să se realizeze o creştere a conţinutului în izotopul uşor de la 8 la 16,3%.

Reacţiile de schimb pot da rezultate bune şi pentru separarea altor izotopi, însă, nu totdeauna este posibilă conversia rapidă şi cantitativă a compuşilor din fază lichidă în fază gazoasă, şi invers. Acest neajuns al metodei implică un consum mare de energie şi de reactivi la conversia fazelor. Astfel, de exemplu, la concentrarea ^{15}N prin schimb cu amoniu, cu o extracţie relativă de 0,6, pentru producerea a unui kg $^{15}N_2$ sînt necesare cheltuirea a aproximativ 100 t NH_4CO_3 şi a 50 t NaOH (obţinîndu-se astfel aproximativ 20 t NH_3 şi mai mult de 100 t $NaCO_3$, care pot fi restituite uzinei de îngrăşăminte azotoase), precum şi cheltuirea a aproximativ 20 000 kWh energie electrică pentru distilarea amoniacului [25]. De aceea, schimbul cu conversia chimică a fazelor poate fi utilizat numai pentru concentrarea izotopilor la scară semiindustrială. Schimbul cu conversia termică este mult mai avantajos, dar utilizarea lui se limitează deocamdată la concentrarea izotopilor borului.

CENTRIFUGAREA

Pentru separarea izotopilor se poate folosi faptul că forţa gravitaţională este proporţională cu masa. De aceea, într-un gaz ce conţine un amestec de izotopi în stare de echilibru, concentraţia atomilor de masă mai mare va fi relativ mai mare în partea inferioară. Intensitatea cîmpului gravitaţional terestru este însă prea mică pentru utilizarea practică a acestei diferenţe de concentraţie de la diferite niveluri. Se pot însă folosi cîmpuri artificiale, pseudogravitaţionale, a căror intensitate să fie de sute de mii de ori mai mare decît cea a cîmpului gravitaţional terestru. Acestea pot fi realizate cu ajutorul centrifugii. În acest fel, componenta cu greutate moleculară mai mare se va concentra la periferia cilindrului rotitor al centrifugii, iar componenta cu greutate moleculară mai mică, în vecinătatea axei cilindrului, ceea ce duce la un gradient de concentraţie. Prin mişcarea axială a curentului de componentă uşoară în vecinătatea axei centrale a aparatului într-o direcţie şi a curentului de componentă grea în direcţie contrară, apare în cei doi curenţi un gradient longitudinal de concentraţie; cu o instalaţie centrifugală suficient de lungă se poate obţine separarea dorită.

Posibilitatea creării unor viteze mari de rotaţie necesare pentru obţinerea unor separări esenţiale a fost elaborată de B e a m s în S.U.A., K h a r i t o n în U.R.S.S. şi G r o t h în Germania [26].

Coeficientul de separare. Pentru a găsi expresia coeficientului de separare la o centrifugă, trebuie să analizăm distribuţia speciilor moleculare la diferite distanţe de axă în centrifugă. Fie ρ densitatea amestecului gazos, r — distanţa de la axa centrifugii şi ω — viteza unghiulară de rotaţie. Să calculăm presiunea amestecului gazos la distanţa r. Acceleraţia centrifugă ce acţionează asupra gazului la această distanţă este $r\omega^2$, iar masa elementului de volum de gaze cu secţiunea de 1 cm² şi grosimea dr este ρdr. Deci, presiunea în elementul de volum, cuprins între razele r şi $r + dr$, va fi:

$$dp = \rho dr \cdot r\omega^2. \tag{10}$$

Pe de altă parte, conform legii gazelor perfecte:

$$p = \frac{RT}{M}\rho \tag{11}$$

unde M este greutatea moleculară (atomică) a gazului. Din (10) și (11) obținem:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{M\omega^2}{RT} r\,\mathrm{d}r \tag{12}$$

sau integrînd:

$$p = p_0 \mathrm{e}^{\frac{M\omega^2 r^2}{2RT}}. \tag{13}$$

Deoarece, pe de altă parte, presiunea este proporțională cu numărul de particule pe 1 cm³ (deci cu concentrația) obținem pentru distribuția numărului de particule:

$$x = x_0 \mathrm{e}^{\frac{M\omega^2 r^2}{2RT}}. \tag{14}$$

Să presupunem acum că gazul este un amestec izotopic binar: o fracțiune ușoară x_1, de masă M_1 și o fracțiune grea x_2, de masă M_2. La echilibru, relația (14) va fi valabilă pentru moleculele fiecărei fracțiuni și, deci, la distanța r de axă raportul dintre cele două fracțiuni va fi:

$$\frac{x_1}{x_2} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_0 \mathrm{e}^{\frac{(M_1-M_2)\omega^2 r^2}{2RT}} \tag{15}$$

unde $(x_1)_0$ și $(x_2)_0$ sînt concentrațiile celor două fracțiuni la $r = 0$. Raportul concentrațiilor la limita cîmpului ($r = r_0$) și pe axă ($r = 0$) va servi drept coeficient de separare, adică:

$$\alpha = \frac{(x_2/x_1)_{r=r_0}}{(x_2/x_1)_{r=0}} = \mathrm{e}^{\frac{(M_2-M_1)\omega^2 r^2}{2RT}}. \tag{16}$$

Remarcabil este faptul că spre deosebire de celelalte metode unde coeficientul de separare depinde într-un fel sau altul de *raportul* maselor, în acest caz coeficientul de separare este determinat de *diferența* maselor $M_2 - M_1$. Deci:

— coeficientul de separare va fi același, indiferent de felul compusului în care intră izotopii studiați. Datorită acestui fapt se poate alege totdeauna un compus mai ușor de manipulat;

— în cazul elementelor ușoare, această proprietate influențează favorabil pe α.

După cum vedem din relația (16), α depinde foarte mult de temperatură, și anume: crește o dată cu scăderea temperaturii. De exemplu, pentru o viteză liniară de 5.10^4 cm/s și $M_2 - M_1 = 3$, α are valorile:

T°K	300	200	90	20
α	1,16	1,25	1,65	9,68

Deși coeficientul de separare obținut în centrifugă este mare, în scopul unei producții mai mari trebuie să facem uz de un mare număr de centrifuge. Puterea consumată în aceste instalații la scară industrială este mare; date asupra consumului de energie nu sînt publicate.

Aplicații la separarea izotopilor. *Uraniul.* După propunerea lui U r e y, o serie de firme au proiectat și realizat centrifuge în contracurent, destinate obținerii $^{235}UF_6$, pentru grupul Manhattan. Instalațiile experimentale au lucrat cu succes și au asigurat separarea proiectată. Date asupra producției instalațiilor nu sînt publicate.

Alți izotopi. Centrifuga a fost utilizată și pentru separarea ^{13}C (în formă de Cl_4C) [27], Kr, Xe [28], ^{79}Br (pînă la 11%), ^{35}Cl (pînă la 5%) [29].

Neajunsul fundamental al acestei metode este producția mică, condiționată de necesitatea operării în regim laminar. Datorită acestui fapt, la scară industrială este necesară legarea în paralel a unui număr foarte mare de aparate. În afară de aceasta, elaborarea unor centrifuge cu turații efective mari necesită învingerea unor importante dificultăți inginerești.

Superioritatea legată de coeficientul de separare mare și posibilitatea de multiplicare a efectului elementar de separare creează o perspectivă pentru utilizarea acestei metode la concentrarea ^{235}U [30].

Bibliografie

1. R o z e n, A. M. Teoriia razdeleniia izotopov v kolonnah. Atomizdat, 1960, p. 34.
2. D e v i a t i h, G. G. În sb. « Trudî po himii i him. tehnologhii » vîp. 2, Gorkii 1958, p. 239.
3. B a e r t s c h i, P., K u h n, W. Proc. of the international Symp. on Isotope separation. Amsterdam, 1958, p. 65.
4. L i n d e m a n n, F. Phyl. Mag. **37**, 1919, p. 527.
5. H u f f m a n n, J. P., U r e y, H. C. Ind. Eng. Chem. **29**, 1937, p. 531.
6. B e n e d i c t, M. Doklad no. 819 predstavlennii na pervuiu mejdunarodnuiu conferenții po mirnomu izpolzovaniu atomnoi energhii, Geneva, 1955.
7. M a l k o v, M. P., Z e l d o v i c i, A. G., F r a d k o v, A. B., D a n i l o v, J. B. Promîslennoie osușestvlenie vîdelenie deiteria metodom niskotemperaturnoi distilliații. Dokl. no. 2 323, Geneva, 1958.
8. B e n e d i c t, M., P i g f o r d, T. Nuclear Chem. Eng., N. Y., 1957.
9. B a e r t s c h i, P., K u h n, W. Doklad no. 927, Geneva, 1955.
10. B a r b, D., B u c u r, R., O l a r i u, A. Stud. Cercet. Fizică. Tom **XII**, nr. 4, 1961, p. 879.
11. J a v o r o n k o v, H. M., U v a r o v, O. V., B a b k o v, S. I. În sb. « Polucenie izotopov » Tr. Vsesoiuzn. Conf. po primeneniu izotopov M. Izd.-vo A. N. S.S.S.R., 1958, p. 132.
12. O t t e s e n, V., A e r o v, M. E. J. fiz. him., **30**, nr. 6, 1956, p. 1 356.
13. M u h l e n p f o r d t, J. K., Z i v e r t, G. G., G a g u a, T. A. În sb. « Polucenie izotopov » Tr. Vsesoiuzn. conf. po primeneniu izotopov M. Izd-vo A. N. S.S.S.R., 1958, p. 127.
14. K e e s o m, W. H., H. v a n D i g k, H a a n t j e s, J. Physica, **2**, 1935, p. 981.
15. R o z e n, A. M. Op. cit. p. 83.
16. R o z e n, A. M. Op. cit. p. 99.
17. B a b k o v, S. I., J a v o r o n k o v, N. M. Him. prom. **7**, 1955, p. 388.
18. T h o d e, H., U r e y, H. J. J. Chem. Phys., **7**, 1939, p. 34.
19. S p i n d e l, W., T a l y o r, T. I. J. Chem. Phys., **23**, 1955, p. 981.
20. S t e w a r t, D. W., C o h e n, K. Ind. Eng. Chem, **41**, 1949, 71-A.
21. B e c k e r, E. W., B i e r, K., S c h o l z, S., V o g e l l, W., Z, Naturforsch, **7a**, 1952, p. 664.
22. B o y d, W. T., W h i t e, R. R. Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 2 202.
23. C o n n, A., W o l f, I. Ind. Eng. Chem. **56**, 1958, p. 1 231.
24. B r o d s k i i, A. I. Himiia izotopov, Moscova, 1957, p. 74.
25. R o z e n, A. M. Op. cit. p. 116.
26. H. L o n d o n. Separation of Isotopes. London, 1961.
27. B e a m s, J., S k a r s t r o m, C. Phys. Rev. **56**, 1939, p. 266.
28. H e r t z, G., N a n n, E. Z. Electrochem, **58**, 1954, p. 612.
29. B r o d s k i i, A. I. Op. cit. p. 91.
30. B e y e r l e, K., G r o t h, W. Proc. Intern. Symp. Isotope Sep. Amsterdam, 1958, 667.

Institutul de fizică atomică-Cluj

Fl. Bunuş, M. Popescu şi S. Stanciu

Metodă pentru determinarea wolframului în oţeluri cu ajutorul izotopilor radioactivi

Determinarea rapidă a wolframului în oţeluri prezintă o deosebită importanţă datorită necesităţii efectuării unor corecţii rapide în timpul elaborării. În consecinţă, trebuie găsită o metodă, aplicabilă chiar la gura cuptorului, care să rezolve operativ problemele legate de dozarea diverselor elemente ce intră în compoziţia acestor oţeluri.

Se cunosc următoarele procedee pentru determinarea wolframului pentru oţeluri aliate elaborate în general în cuptorul electric şi utilizate la fabricarea sculelor:

a) analiza chimică;
b) analiza spectrală;
c) spectrografia de masă;
d) analize cu ajutorul radioizotopilor.

Metodele de analiză chimică şi analiza spectrală necesită timp îndelungat; de asemenea, analiza spectrală este legată de o serie de impedimente datorite elementelor care însoţesc wolframul în diversele oţeluri. Analiza prin spectrografie de masă necesită o aparatură foarte complicată şi costisitoare.

Metodele care au la bază utilizarea radioizotopilor sînt următoarele:

Din diluţia izotopică, în care un izotop radioactiv al wolframului (^{185}W sau ^{187}W) este introdus în aliajul topit şi wolframul radioactiv este uniform distribuit, în şarjă, se ia o probă căreia i se determină radioactivitatea. Printr-o etalonare prealabilă se poate determina conţinutul în wolfram al şarjei.

Această metodă nu este realizabilă din punct de vedere industrial, deoarece produce o contaminare continuă a şarjei cu radioizotopul ^{187}W, provenit din dezintegrarea radioizotopului ^{185}W cu $T^{1/2} = 73$ zile. Această contaminare este inadmisibilă, avînd în vedere normele de protecţie contra radiaţiilor radioactive.

Analiza prin activare se bazează pe absorbţia neutronilor de către elementele din aliaj, acestea devenind radioactive prin intermediul unei reacţii de tip (n γ). Activitatea lor este determinată ulterior cu ajutorul spectrometrului cu scintilaţii. În acest caz este necesar ca σ (secţiunea eficace de activare) a elementului studiat să fie net mai mare decît a celorlalte elemente din aliaj, σ wolframului corespunzînd din acest punct de vedere. Un impediment serios ar fi formarea radioizotopului ^{53}Mn, care, deşi are un $T^{1/2}$ mai mic decît al radioizotopului ^{187}W, implică o întîrziere a analizei. În afară de aceasta, metoda este greoaie, activarea probelor necesitînd timp îndelungat, la o sursă de neutroni cu flux mare (reactor nuclear), lucru irealizabil în condiţiile de fabricaţie.

Metoda bazată pe retrodifuzia radiaţiilor β prezintă avantajul de a fi foarte simplă şi rapidă, utilizînd o aparatură obişnuită de laborator de radiochimie (contor G—M, numărător de impulsuri, sursă radioactivă).

În cercetările efectuate de autori, avînd în vedere considerentele menţionate, s-a lucrat după această metodă.

Consideraţii generale asupra metodei prin retrodifuzie

Radiaţiile β, fiind electroni de energie mare emişi de nucleele elementelor radioactive, înainte de a fi absorbite de mediu, datorită naturii corpusculare, suferă o serie de ciocniri difuzante [7]. Difuzia particulelor β de către nuclee este o combinaţie între difuzia simplă şi difuzia multiplă. Difuzia simplă depinde de forţa electrostatică dintre particulă şi nucleu. Difuzia multiplă este o urmare a numeroaselor ciocniri şi are loc mai ales în probe cu grosime mare. Din cauza masei lor mici, particulele β sînt deviate şi de către electronii elementelor absorbante. Această interacţiune depinde de densitatea de electroni pe unitatea de volum, adică de Z. Difuzia nucleară creşte aproximativ cu Z^2 [2, 4, 5, 7]. Pentru acest motiv, importanţa difuziei pe electroni se diminuează, la elemente cu Z mare, cea mai mare parte a electronilor difuzaţi datorîndu-se interacţiunii cu cîmpul nucleului.

Pornind de la această proprietate, s-au putut determina anumite elemente cu Z mare, în diverse aliaje, ca, de exemplu, niobiu în aliaje cu crom, sau wolfram în oţeluri.

În afară de Z, retrodifuzia depinde şi de densitatea probei, precum şi de grosimea ei. Există în fiecare caz o grosime-limită retrodifuzantă (grosime de saturaţie), cînd orice creştere a acestei grosimi nu mai influenţează asupra retrodifuziei.

Din figura 1 se vede creşterea procentuală a radioactivităţii măsurate funcţie de grosimea materialului retrodifuzant în mg/cm^2. Se observă că, pentru elemente diferite şi aceeaşi sursă, retrodifuzia este mai mare pentru elementele cu Z mare (Pt $\gg$ Al) şi că pentru fiecare caz există o grosime de saturaţie. Radiaţiile β sînt emise de o sursă ^{32}P ($E_{max.} = 1{,}7$ M.e.V.).

Energia radiaţiilor utilizate influenţează la rîndul ei cantitatea radiaţiilor retrodifuzate, şi anume această cantitate creşte liniar pînă la energia de 0,6 M.e.V, după care, oricît ar creşte energia radiaţiei incidente, cantitatea radiaţiilor retrodifuzate rămîne constantă. Ele influenţează, de asemenea, energia maximă a electronilor retrodifuzaţi într-un retrodifuzant cu o densitate dată. De exemplu, în cazul radiaţiilor β ale ^{32}P, energia maximă a electronilor retrodifuzaţi într-un retrodifuzant cu o densitate de 120 mg/cm^3 este dată de ecuaţia:

$$E_{retr.} = 0{,}243\ Z^{1/3}.$$

După cum se vede, $E_{max.}$ a electronilor reflectaţi este direct proporţională cu numărul de ordine al elementului retrodifuzant [3].

Cînd un electron este deviat în cîmpul nuclear al atomului, are loc o variaţie a vitezei lui, adică are loc o accelerare sau o frînare, însoţită de emisie energetică de natură electromagnetică. Pornind de la acest fenomen, în afara determinărilor cantitative de elemente, s-a putut, în unele cazuri, determina şi Z al acestor elemente.

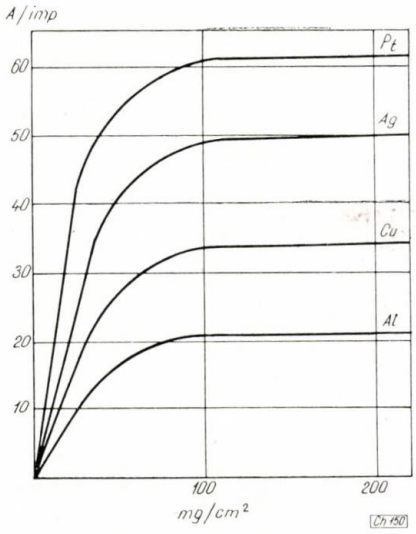


Fig. 1.

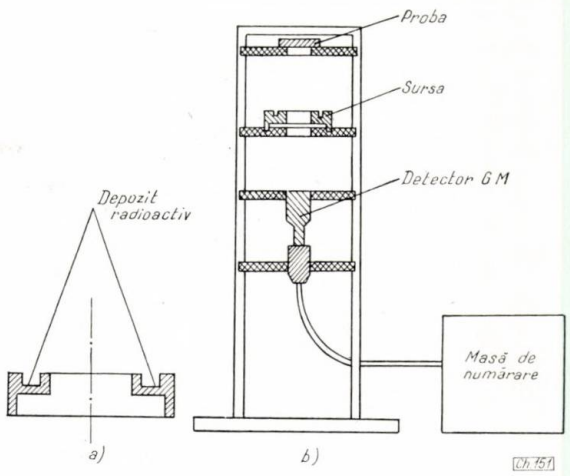


Fig. 2.

Metoda de lucru

Principiul metodei amintite este următorul:

Un radioizotop β pur este aşezat de aşa manieră încît radiaţiile lui bine colimate să întîlnească un retrodifuzant, iar radiaţiile retrodifuzate care iau naştere să fie măsurate de un detector de radiaţii (contor G—M, contor cu scintilaţie). Detectorul este astfel amplasat încît să înregistreze numai radiaţiile β retrodifuzate. Conform principiului amintit, numărul de particule retrodifuzate depinde de Z. Pe această cale se poate determina un element greu (cu Z mare) în prezenţa altor elemente, făcîndu-se iniţial o etalonare cu probe cunoscute.

În unele cazuri, ca detectoare de radiaţii se utilizează contoare cu scintilaţii [6] şi un discriminator pentru a înregistra numai radiaţiile caracteristice ale wolframului şi a elimina componenta moale dată de celelalte elemente. În cazurile cînd în calitate de detectoare se folosesc contoarele G—M, componenta moale este absorbită în ecrane făcute din foiţă de aluminiu.

În cercetările noastre s-a folosit ca sursă radioactivă ^{204}Tl. Acesta este un emiţător β cu o energie maximă egală cu 0,765 M.e.V. El mai dezintegrează şi prin captură K 1,5% şi emite totodată radiaţii γ cu o energie maximă egală cu 0,076 M.e.V. Are un $T^{1/2} = 2{,}7$ ani.

Activitatea sursei folosite la determinări a fost de 40 μC. Pentru obţinerea acestei surse s-a folosit Tl_2SO_4, soluţie care a fost distribuită uniform pe o piesă de alamă circulară. După evaporare, pentru evitarea formării pulberilor radiactive, sursa a fost acoperită cu un film foarte subţire de colodiu.

În figura 2 *a* este arătată piesa de alamă cu sursa radioactivă. Inelul pe care este depus izotopul radioactiv se fixează deasupra unui contor G—M cu fereastră, contor folosit pentru detectarea radiaţiilor β, la o distanţă variabilă. Deasupra sursei, la o distanţă de asemenea reglabilă, se află un ecran de plexiglas cu o grosime de 5 mm, în care s-a practicat un orificiu cu un diametru de 20, respectiv 30 mm, pe care se fixează proba de analizat. Întreg dispozitivul este arătat în figura 2, *b*, unde se vede clar că în contorul G—M nu pot ajunge radiaţiile directe (incidente) emise de sursă. Acestea sînt suficient ecranate de inelul de aramă pe care este depus izotopul radioactiv. O parte din radiaţiile izolate, sub un anumit unghi, $\Delta\theta$, ajung la contor şi sînt înregistrate.

Suportul de plexiglas al probei a fost confecţionat din acest material, pentru a se evita formarea unor radiaţii retrodifuzate secundare, care ar fi îngreuiat măsurătorile. Totodată, grosimea lui este suficientă pentru a ecrana surplusul de radiaţii retrodifuzate ce pot proveni din diferenţa de suprafaţă a probelor.

Este absolut necesar ca faţa probei dinspre contor să fie lustruită şi suprafaţa ei să fie suficient de mare pentru a acoperi complet orificiul suportului, care reprezintă suprafaţa eficace de măsurare. Lustruirea suprafeţei este obligatorie pentru a se evita diversele procese secundare ce au loc pe suprafeţele neomogene.

Pentru toate măsurătorile corespunzătoare unei etalonări, geometria sistemului trebuie menţinută riguros aceeaşi.

Determinări

La determinările efectuate s-au folosit probe din oţel rapid pentru scule, elaborat de uzinele « 23 August » din Bucureşti, ale căror caracteristici şi analize chimice sînt date în tabela 1.

Din această tabelă reiese că la valoarea retrodifuziei pentru fiecare probă concurează, în afară de wolfram, şi celelalte elemente care compun aliajul, aceasta mai ales la probele cu conţinut mic în wolfram, respectiv la probele W15 şi W23. Ar fi fost de dorit ca pentru trasarea diagramei-etalon să fie folosite şi probe cu conţinut intermediar în wolfram. Cum însă în lucrarea de faţă s-a urmărit punerea la punct a unei metode rapide, utilizabilă în cadrul procesului de fabricaţie, mostrele folosite sînt suficiente, deoarece acestea sînt cele patru categorii de oţeluri la care interesează determinarea wolframului.

Întrucît pe de o parte se punea problema rapidităţii, iar pe de altă parte problema exactităţii analizei, autorii au studiat această problemă în diverse situaţii de timp de măsurare, de suprafaţă activă, de starea şi grosimea probelor, obţinînd o serie de diagrame-etalon care vor fi discutate separat.

Iniţial s-a căutat să se determine poziţiile optime ale probei de măsurat, sursei şi detectorului, una faţă de cealaltă, în raport cu unghiul de incidenţă al radiaţiilor β şi cu unghiul solid favorabil sub care detectorul primeşte fasciculul de radiaţii retrodifuzate. După găsirea acestor poziţii, prin determinări din aproape în aproape, s-a trecut la găsirea timpului optim de măsurare, pentru care fluctuaţiile statistice ale fenomenului de dezintegrare să fie cît mai mici posibile, în aşa fel ca să fie

Tabela 1

Nr. crt.	Simbolul	W, %	Mn, % max.	V, %	Mo, %	Cr, %	Si, %	C, %
1	W15	1,3—1,6	0,30	0,15—0,30	—	max. 0,50	max. 0,30	1,05—1,25
2	W23	2,0—2,5	0,40	0,15—0,30	—	1,0—1,3	0,5—0,8	0,45—0,55
3	W85	7,5—9,0	0,40	0,2—0,5	—	2,0—2,7	max. 0,30	0,3—0,4
4	RW180	17,5—19,0	0,30	1,0—1,4	max. 0,60	3,8—4,6	max. 0,30	0,7—0,8

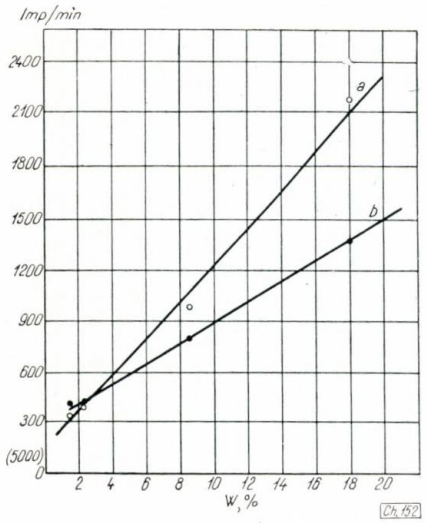


Fig. 3.

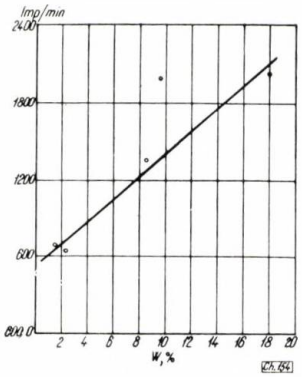


Fig. 5.

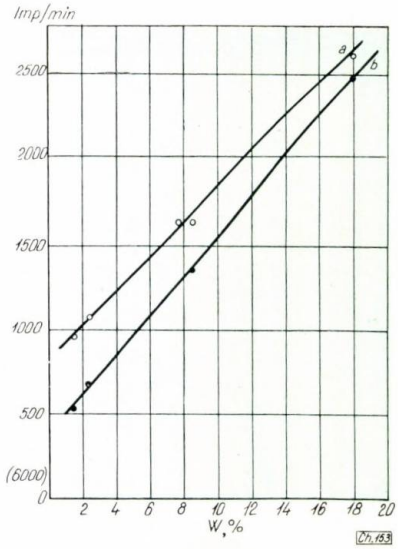


Fig. 4.

influenţată rapiditatea metodei. S-a constatat că la timpi foarte mici (măsurători a cîte 1 min), fluctuaţiile pot influenţa precizia măsurătorilor, în special la probele cu conţinut mic de wolfram. S-a trecut la un timp de măsurare mai mare (măsurători de 5 min), constatîndu-se o îmbunătăţire în precizia de măsurare. Diagrama obţinută cu astfel de măsurători este dată în figura 3 (curba *a*). Se mai observă încă unele abateri de la dreaptă. Pentru toate măsurătorile s-au făcut corecţiile de fond şi calculul coincidenţelor. S-a lucrat cu o suprafaţă activă de măsurare egală cu 7 cm^2, reprezentînd partea de suprafaţă a probei expusă fasciculului de radiaţii incidente. Pe aceeaşi diagramă se dă dreapta-etalon (*b*) obţinută cu o suprafaţă activă de măsurare de 3,14 cm^2. Se observă că la începutul dreptei, în zona cu conţinut mic de wolfram, rezoluţia este mai slabă ca la dreapta obţinută cu suprafaţa activă de 7 cm^2.

Mărindu-se timpul de măsurare, s-au obţinut dreptele-etalon *a* şi *b* din figura 4. Se observă o creştere evidentă a preciziei de măsurare, precum şi a rezoluţiei în domeniul cu conţinut mic de wolfram. S-a lucrat cu un timp de măsurare de 10 min. Asupra dreptei *a* nu s-au făcut corecţiile de coincidenţă, ceea ce duce la unele abateri de la dreapta-etalon.

Dreapta *b* reprezintă deci dreapta-etalon obţinută în condiţiile optime de determinare. Trebuie adăugat că toate probele pe care s-au executat aceste determinări au fost şlefuite la polizorul de granulaţie fină, nefiind necesară o şlefuire metalografică.

S-a studiat şi cazul probelor neşlefuite, cu suprafeţe neomogene, obţinîndu-se o dreaptă-etalon (fig. 5) cu mari abateri, ceea ce indică, aşa cum s-a mai arătat, că în asemenea probe se petrec fenomene secundare de reflexie care duc la date eronate.

Deoarece fenomenul de difuzie a radiaţiilor β nu este exclusiv un fenomen de suprafaţă, petrecîndu-se şi în profunzimea probei, s-au făcut determinări pentru probe cu grosimi diferite, constatîndu-se că grosimea de 6,71 g/cm^2 este suficientă pentru a se evita orice eroare datorită diferenţei de grosime dintre probe.

Conţinutul de wolfram al unei probe necunoscute se determină măsurînd valoarea în impulsuri pe minut a retrodifuziei date de proba respectivă şi interpolînd pe dreapta-etalon.

Exemplu de calcul:

A — valoarea în imp./min a retrodifuziei date de probă;
F — fondul măsurat pentru seria de determinări din care face parte proba de măsurat.

Calculul coincidenţelor se face după formula:

$$A_t = A_m + A_m^2\tau,$$

în care:

A_t este activitatea totală;

A_m — activitatea măsurată la aparat în imp./min

$$(A_m = A - F);$$

τ — timpul mort al contorului (la determinările efectuate s-a folosit un contor cu $\tau = 10^{-5}$).

Să presupunem că:

$A = 8\,000$ imp./min (măsurate la aparat);
$F = 1\,000$ imp./min;

atunci:

$A_m = 8\,000 - 1\,000 = 7\,000$ imp./min;
$A_t = 7\,000 + 7\,000^2 \cdot 10^{-5} = 7\,490$ imp./min.

Valoarea obţinută se interpolează pe diagrama-etalon din figura 4, *b*, găsindu-se un conţinut de wolfram de 9,4%.

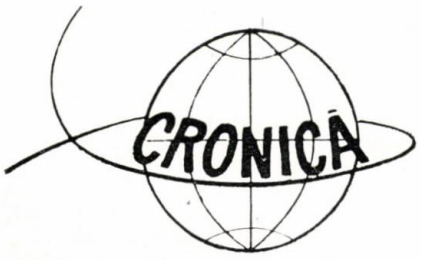
Concluzii

Metoda de determinare a conţinutului de wolfram din oţeluri cu ajutorul radioizotopilor este o metodă rapidă, fiind astfel cea mai indicată pentru determinări de wolfram în condiţiile de fabricaţie.

Timpul pentru efectuarea unei determinări, după construirea curbei-etalon, este de circa 15 min, în care intră 10 min pentru măsurare, conform diagramei din figura 4, *b*, şi timpul afectat calculului coincidenţelor, precum şi măsurarea fondului (se face o singură măsurătoare de 10 min pentru toate probele din aceeaşi serie de determinări). În acest calcul nu intră timpul de pregătire a probei, care este suficient de scurt (cîteva minute).

Bibliografie

1. Alimarin, I. P. Primenenie radioaktivnîh izotopov v himiceskom analize. În: Materialele Conf. energ. atomice, Geneva, 1958.
2. Cook-Duncan. Modern Radiochemical Practice, Oxford, 1952.
3. Haissinski, I. La Chimie nucleaire et ses aplications, Masson Co Paris, 1957.
4. Broda, E. şi Schönfeld, T. Die Technischen Anwendungen der Radioactivität. VEB Verlag, Berlin, 1956.
5. Hine, G. În: Radiation Dosimetry Academic Press, New York, 1956.
6. Fodor, J. şi Varga, C. Determination of the tungsten content of Alloy steels by means of beta-gamma backscattering. În: Materialele Conf. energ. atomice, Geneva, 1958, Hungary A (Conf. 15), p. 2 241.
7. Whithouse, W. J. şi Lutman, J. L. Radioactive isotopes, Oxford, 1953.



Succese obținute în economia Uniunii Sovietice în anul 1962

Poporul sovietic a obținut în anul 1962, cel de-al patrulea an al septenalului, noi succese în dezvoltarea economiei și în creșterea nivelului de viață material și cultural, linie trasată prin istoricele hotărîri ale Congresului al XXII-lea al P.C.U.S. În anul 1962 producția globală industrială a crescut, după date preliminare, cu 9,5% față de anul 1961. Producția mijloacelor de producție a crescut cu peste 10%, iar cea a bunurilor de consum cu 7%.

Obiectivele planului septenal au fost depășite. În cursul primilor patru ani producția globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut cu 45% față de 39%, cît s-a prevăzut în planul septenal pentru această perioadă. În comparație cu anul 1961, în anul 1962 producția globală industrială a crescut în principalele ramuri ale industriei după cum urmează:

— industria chimică	17%;
din care:	
materiale plastice și rășini sintetice	17%;
— siderurgia și metalurgia neferoasă	9%;
— industria combustibililor și energetică	8%;
— industria construcțiilor de mașini și prelucrarea metalelor	15%;
— materiale de construcție	9%;
— lemn, hîrtie și industria lemnului	6%;
— industria ușoară, articole casnice	4%;
— industria alimentară	9%.

În anul 1962 s-au produs 55,3 mil. t fontă și 76,3 mil. t. oțel, ceea ce reprezintă o creștere de 9, respectiv 8%, față de anul 1961. Producția de țiței a atins în anul 1962 186 mil. t, marcînd o creștere de 12% față de anul 1961, iar cea de gaze naturale 75,2 miliarde m³, marcînd o creștere de 24%. Producția de cărbuni a atins în anul 1962 517 mil. t, iar cea de energie electrică 369 miliarde kWh. Importante succese s-au obținut în cursul anului trecut în industria chimică. Astfel, producția de îngrășăminte chimice a crescut, în comparație cu anul 1961, cu 13%, atingînd 17,3 mil. t. Producția de sodă caustică a crescut în aceeași perioadă cu 7%, atingînd 961 mii t, iar cea de sodă calcinată cu 10%, atingînd 2,3 mil. t. Producția de fibre artificiale și sintetice a atins în anul 1962 277 mii t, marcînd o creștere de 11% față de anul 1961, iar producția de anvelope auto 20,8 mil. buc., marcînd o creștere de 10% față de anul 1961. În anul 1962 producția de hîrtie a crescut cu 7% față de 1961, atingînd 2,8 mil. t, iar producția de ciment a crescut cu 13% în aceeași perioadă, atingînd 57,3 mil. t. Producția de utilaje chimice a crescut în perioada 1961—1962 cu 9%, iar cea de utilaje petroliere cu 14%.

Importante creșteri de producție s-au obținut la producția de mașini agricole, materiale de construcție, îmbrăcăminte, încălțăminte, alimente, televizoare, frigidere etc.

În cursul anului 1962, s-a îmbunătățit ponderea combustibililor superiori în întreaga producție de combustibili a Uniunii Sovietice. Astfel, petrolul și gazele naturale care au reprezentat în 1961 42% din producția totală de combustibili a U.R.S.S. au reprezentat, în anul 1962, 46% din această producție.

În cursul anului 1961 în industria U.R.S.S. s-au studiat și introdus în fabricație circa 4 000 de noi tipuri de mașini, mecanisme și dispozitive și peste 1 300 de aparate de măsură și control, destinate automatizării producției. În anul 1962 au fost introduse în producție circa 900 de articole noi, foarte importante, fabricate pentru prima dată în U.R.S.S.

În același an, pe de altă parte, a încetat fabricarea a circa 350 de mașini, utilaje și aparate de tipuri perimate.

În anul 1962, în industria U.R.S.S. s-au făcut aproape 4 200 000 propuneri privind ameliorarea și perfecționarea producției. Cele peste 2 700 000 de invenții și inovații,

Fabrică de vitamine intrată în producție

La Belgorod a intrat în funcțiune una dintre cele mai mari fabrici de produse farmaceutice din Europa. Se fabrică vitaminele A, B_1, B_2 și C, care sînt date în consum atît pentru uz uman cît și pentru animale.

Cercetări asupra chimiei petrolului

La Institutul de sinteză chimică al Academiei de Științe din Azerbaidjan continuă cercetările asupra hidrocarburilor din seria indanului, precum și lucrările asupra compușilor neutri cu azot, conținuți în petrol. O publicație a Academiei de Științe din Azerbaidjan descrie o metodă nouă pentru separarea izomerilor meta și orto din amestecurile de xilen, prin alchilare selectivă, urmată de o dezalchilare, întrebuințînd izobutena, drept agent de alchilare, și acidul sulfuric saturat cu trifluorură de bor, drept catalizator. De asemenea, se fac cercetări asupra producerii directe a etilbenzenului, prin reformarea catalitică a anumitor fracțiuni de petrol.

Întrebuințarea azotului lichid în operațiile de foraj

În U.R.S.S. s-a studiat o nouă metodă bazată pe întrebuințarea azotului lichid la forarea terenurilor, unde nămolurile de foraj riscă să se piardă din cauza porozității solului. Se introduce în groapa de foraj un cilindru umplut cu azot lichid, și cînd acesta ajunge la partea inferioară a gropii se deschide o supapă care permite azotului să se gazeifice și să umple toate crăpăturile și fisurile înconjurătoare. În condițiile acestea, pe pereții gropii de foraj se formează un strat de gheață. Cilindrul conține 65 l azot lichid, și efectul azotului durează cel puțin 9 min.

Fibră cu acțiune bactericidă

La Institutul textil din Leningrad a fost pusă la punct o fibră sintetică, numită Letilan, care are acțiune bactericidă. Utilizarea cea mai importantă o va găsi în chirurgie, ca material pentru sutură, fără să mai fie nevoie de sterilizare. Noua fibră nu este contaminată de microbii din aer sau din apă și distruge bacteriile de la distanță. Acțiunea bactericidă se datorește unor emanații, în mici cantități, ale componenților fibrei, care sînt otrăvitori pentru microbi.

Tendințe noi în tehnologia îngrășămintelor chimice

Dintr-o analiză făcută în cursul anului trecut cu privire la tendințele care se desprind în ultimul timp din tehnologia îngrășămintelor chimice, ținînd seama de cerințele consumatorilor, au rezultat următoarele:

— Eforturile principale care se depun, în ultimul timp, atît pe linia cercetărilor cît și pe linia investițiilor sînt axate pe obținerea unor produse cu un conținut

care au fost aplicate în cursul anului 1962, dau o economie anuală de circa 1,6 miliarde ruble.

În anul 1962 productivitatea muncii a crescut cu 6%, faţă de anul 1961. Prin reducerea preţului de cost al producţiei industriale s-au realizat în cursul anului 1961 economii de aproape un miliard de ruble.

Ca şi în anii anteriori, în anul 1962, Uniunea Sovietică a obţinut noi succese în întrecerea economică paşnică cu S.U.A. Astfel, în comparaţie cu anul 1961, producţia industrială pe cap de locuitor s-a modificat astfel:

— la oţel, în U.R.S.S. s-a realizat o creştere de 6%, în timp ce în S.U.A. a scăzut cu 1,5%;

— la energie electrică, în U.R.S.S. s-a realizat o creştere de 11%, în timp ce în S.U.A. o creştere de numai 6%;

— la petrol, în U.R.S.S. s-a realizat o creştere de 10%, în timp ce în S.U.A. s-a înregistrat o scădere de 0,5%;

— la ciment, în U.R.S.S. s-a realizat o creştere de 11%, în timp ce în S.U.A. s-a realizat o creştere de numai 2%.

În cursul ultimilor cinci ani, producţia industrială pe cap de locuitor a crescut în U.R.S.S. cu 48%, faţă de numai 8% cît a crescut în S.U.A.

Producţia industrială absolută a Uniunii Sovietice a reprezentat, în anul 1962, 63% din producţia S.U.A., faţă de 47% cît a reprezentat în anul 1957.

Datorită investiţiilor acordate de către stat, în anul 1962 au fost puse în funcţiune importante capacităţi de producţie în toate ramurile economiei naţionale. În afara unui mare număr de ateliere şi secţii de fabricaţie puse în funcţiune în cadrul uzinelor existente în anul 1961, au intrat în producţie 800 mari unităţi industriale.

În industria chimică, în cursul anului 1962 au intrat în producţie uzinele de fibre sintetice şi artificiale de la Cemigov şi Kirovakan, Uzina de cauciuc sintetic de la Kuibîşev, Uzina de îngrăşăminte azotoase de la Nevinonisk, prima parte a uzinelor de fibre cord pentru anvelope din Combinatul de la Balakova, precum şi noi capacităţi de producţie în industria materialelor plastice. În anul 1962, pentru producţia de îngrăşăminte minerale au fost puse în funcţiune instalaţii noi, cu capacităţi de producţie cu 39% mai mari decît în anul 1961. Au crescut simţitor capacităţile de producţie ale întreprinderilor din industria cuprului, a aluminiului şi din alte ramuri ale industriei metalelor neferoase.

Succese importante s-au obţinut şi în siderurgie, unde au fost puse în funcţiune patru noi furnale, cu o capacitate de producţie de 4,4 mil. t fontă anual, opt cuptoare Martin, patru laminoare, precum şi noi capacităţi pentru extracţia a 33 mil. t minereuri de fier pe an.

Pentru producţia de energie electrică au fost puse în funcţiune, în cursul anului 1962, capacităţi noi de aproape 8,5 mil. kW. Au crescut, de asemenea, capacităţile de prelucrare a rafinăriilor de petrol. În cursul anului 1962 au fost construite noi conducte de mare capacitate pentru transportul gazelor şi al produselor petroliere, în lungime totală de 5 000 km.

Au fost mărite, de asemenea, şi capacităţile de producţie ale întreprinderilor industriei uşoare şi alimentare.

Investiţiile acordate prin planul de stat pe anul 1962 au atins 30,5 miliarde ruble, ceea ce reprezintă o creştere de 9% faţă de anul 1961. În cursul ultimilor patru ani, investiţiile acordate prin planul de stat au atins 107 miliarde ruble, ceea ce reprezintă un spor de 6 miliarde ruble, faţă de suma prevăzută în planul septenal pentru aceeaşi perioadă.

În anul 1962 investiţiile au crescut, faţă de anul 1961, cu 8% în industria chimică, cu 2% în siderurgia şi metalurgia neferoasă, cu 5% în industria petrolului şi a gazelor naturale, cu 13% în industria lemnului şi hîrtiei, cu 8% în industria uşoară şi cu 22% în agricultură.

Venitul naţional al U.R.S.S. a atins în anul 1962 161,5 miliarde ruble, crescînd faţă de 1961 în preţuri comparabile cu 6%.

cît mai ridicat de elemente nutritive şi la un preţ de cost cît mai redus. Sub aceste aspecte trebuie menţionat că, în ţările care dispun de o industrie dezvoltată de îngrăşăminte chimice, în ultimul deceniu conţinutul mediu de elemente nutritive la îngrăşămintele fabricate a crescut cu 40%, iar preţul de vînzare al acestora, raportat la unitatea de element nutritiv, a scăzut în aceeaşi perioadă cu circa 15%.

— În afara modificărilor legate de compoziţia îngrăşămintelor, în ultimul timp au apărut importante schimbări în modul lor de prezentare din punctul de vedere al formei fizice. Astfel, în timp ce în anul 1950 îngrăşămintele mixte prezentate sub formă granulată constituiau o excepţie, după numai un deceniu, în unele ţări producţia de îngrăşăminte mixte granulate reprezintă peste o treime din întreaga producţie de îngrăşăminte mixte. În afară de forma granulată, în ultimii şase ani a căpătat o largă extindere livrarea îngrăşămintelor mixte sub formă de soluţii.

Pentru consumatori, folosirea de îngrăşăminte chimice cu un conţinut cît mai ridicat de elemente nutritive prezintă un interes deosebit, datorită economiilor de transport şi de depozitare pe care acestea le aduc. În obţinerea îngrăşămintelor cu un conţinut ridicat de elemente nutritive, factorul principal l-a constituit acidul fosforic concentrat, obţinut în condiţii economice. Cunoscut, de asemenea, sub numele de acid superfosforic sau de acid polifosforic, acest produs conţine 76% P_2O_5. Preparat din fosfor elementar obţinut în cuptor electric, acest acid nu este dezavantajos din punct de vedere economic, în comparaţie cu acidul fosforic obţinut pe cale umedă, al cărui conţinut nu depăşeşte 54% P_2O_5 şi care, prin concentrare, nu depăşeşte 72% P_2O_5.

Acidul superfosforic prezintă unele proprietăţi fizice foarte interesante pentru folosirea lui la fabricarea îngrăşămintelor. Astfel, el este lichid la temperatura ordinară numai în concentraţii între 75 şi 77% P_2O_5, în afara acestor limite fiind solid. De asemenea, acidul superfosforic are proprietatea să reţină anumite elemente în proporţie foarte mică, datorită conţinutului său în acizi polifosforici. Din acest acid se pot obţine îngrăşăminte solide sau lichide cu un conţinut ridicat de elemente nutritive. Astfel, el poate fi amonizat şi folosit la prepararea soluţiilor neutre conţinînd 10 părţi azot pentru 34 părţi fosfor, care nu cristalizează nici la temperaturi pînă la 0°C. La rîndul lor, aceste soluţii pot fi folosite la prepararea de îngrăşăminte lichide concentrate conţinînd toate cele trei elemente nutritive.

Conducînd procesul de amonizare la presiuni moderate, de ordinul a 1,75–2,5 at, din acid superfosforic se poate obţine un polifosfat de amoniu conţinînd 16 părţi azot pentru 61 părţi anhidridă fosforică sau 13 părţi azot pentru 58 părţi anhidridă fosforică, dacă se pleacă de la acid fosforic concentrat, obţinut pe cale umedă. Aceşti polifosfaţi de amoniu permit prepararea de îngrăşăminte compuse, solide, dar permit de asemenea, chiar la consumatori, dizolvarea uşoară şi aplicarea sub formă de îngrăşăminte lichide. În momentul de faţă se efectuează cercetări pentru obţinerea unui polifosfat de calciu cu un conţinut de 55—60% anhidridă fosforică.

Un alt produs în curs de studiu, care se obţine prin granularea metafosfatului de calciu cu superfosfat în prezenţă de abur, conţine 56% anhidridă fosforică şi poate fi utilizat fie ca atare direct în sol, fie după amestecul cu alte îngrăşăminte. Solubilitatea în apă a acestui produs variază de la 30 la 40% în anhidridă fosforică. Polifosfatul de calciu mai prezintă şi alte avantaje în afara conţinutului ridicat de anhidridă fosforică şi a stării lui fizice. Astfel, acest produs poate să constituie un debuşeu pentru pulberile de superfosfat care se obţin ca deşeu în instalaţiile de granulare.

O problemă care a preocupat mult pe cercetătorii de specialitate în ultimii ani este granularea diferitelor îngrăşăminte şi, în special, a acelora cu un conţinut ridicat în azot. În acest scop s-au confecţionat şi experimentat numeroase tipuri de granulatoare, dintre care cel care pare a prezenta cel mai mult interes este granulatorul cu placă turnantă, cu o productivitate de circa 3 t/h la nivel de pilot. Acest granulator relativ simplu este constituit dintr-o placă turnantă plană, cu marginile suprainălţate, care se roteşte în jurul unui ax, formînd cu orizontala un unghiu de 65°. În acest granulator, după introducerea îngrăşămintelor solide, se pulverizează o soluţie concentrată de îngrăşăminte lichide. Dimensiunile granulelor rezultate pot fi variate după dorinţă, acţionînd asupra vitezei de rotaţie a granulatorului. În timpul granulării, granulele cele mai mari

se așază prin cădere în partea cea mai de jos a granulatorului și se scurg din acesta în timp ce granulele mai mici rămîn la partea superioară, unde primesc o cantitate suplimentară de lichid pulverizat.

După un mare număr de experimentări efectuate, acest granulator prezintă avantaje nete față de turnurile de granulare folosite în mod curent la granularea azotatului de amoniu și prin faptul că se pretează la granularea unui mare sortiment de îngrășăminte diferite, realizîndu-se astfel în timpul granulării compozițiile dorite. Un alt avantaj al acestui granulator este faptul că granulele pot fi acoperite în final cu argilă, pentru a se evita aglomerarea lor.

O dificultate majoră care trebuie rezolvată la fabricarea îngrășămintelor lichide a constituit-o solubilitatea acestora. În problemele de solubilitate intervin pe de o parte pericolul de cristalizare a îngrășămintelor cu un conținut ridicat de substanțe active, iar pe de altă parte prezența impurităților cu solubilități mici. Evitarea pericolului de cristalizare s-a realizat prin prepararea îngrășămintelor lichide în suspensie care conțin 1—2% argilă. În caz de cristalizare, prezența argilei împiedică formarea unor cristale mari sau cristalizarea în masă, precum și decantarea lor. În acest mod se evită înfundarea duzelor aparatelor de introducere în sol a acestor îngrășăminte.

În ultimii ani, paralel cu îmbunătățirea conținutului și a formei de administrare a îngrășămintelor existente, au fost întreprinse cercetări laborioase și pentru obținerea unor îngrășăminte noi. În acest sens, cercetările s-au axat în principal pe obținerea unui nou îngrășămînt cu azot, ieftin, care să nu prezinte pericol de explozie și care să elibereze încet azotul sub o formă asimilabilă îndată după introducerea în sol. Printre produsele cercetate, oxamida ($NH_2.CO.CO.NH_2$) pare să prezinte cele mai multe avantaje, cu toate că procedeele de preparare cunoscute nu permit industrializarea acestui produs în condiții îndeajuns de avantajoase, care să înlesnească folosirea lui ca îngrășămînt agricol. Conținutul în azot al oxamidei este de 31,8%. Oxamida nu prezintă pericol de explozie, nu este toxică și nici higroscopică. Oxamida este practic insolubilă în apă. Solubilitatea sa în mediul din sol variază în mod invers proporțional cu mărimea granulelor. Pentru prepararea ca îngrășămînt a acestui produs în condiții avantajoase, se preconizează un procedeu de oxidare a acidului cianhidric cu bioxid de azot sau cu acid azotic, pentru obținerea cianogenului, urmat de o hidroliză cu ajutorul acidului clorhidric concentrat.

În cadrul cercetărilor axate pe găsirea unor îngrășăminte azotoase care să elibereze cît mai lent elementul nutritiv, s-au făcut încercări de acoperire a granulelor de îngrășăminte existente cu diverse pelicule din materiale care să nu ridice sensibil prețul de cost al îngrășămintelor. Dintre materialele încercate, sulful este cel mai potrivit și îndeajuns de economic, cu atît mai mult cu cît în unele soluri este utilă introducerea acestui element. Deocamdată, cantitatea de sulf necesară acoperirii cu pelicule a îngrășămintelor azotoase este încă mare, ea reprezentînd 30% din greutatea îngrășămintelor, însă prin îmbunătățirea tehnicii de acoperire va fi posibilă, în scurt timp, reducerea proporției de sulf. Alte cercetări întreprinse în același scop au dus la acoperirea granulelor de uree cu rășini sintetice, procedeu ce a fost industrializat.

În solurile în care este necesară introducerea sulfului elementar, s-au preconizat dizolvarea acestuia în amoniac anhidru și injectarea soluției astfel obținute direct în sol. Din cercetările efectuate s-a constatat că o soluție formată din 90% amoniac anhidru și 10% sulf duce la formarea unui precipitat foarte fin de sulf în amestec, care prezintă aproape aceeași tensiune de vapori ca și amoniacul pur și care are o acțiune corosivă foarte redusă față de oțelul obișnuit. Pentru introducerea în sol a oligoelementelor necesare se folosește acidul superfosforic, în care cuprul, fierul și zincul sub formă de sulfați se dizolvă mult mai ușor decît în acidul fosforic obișnuit. Dificultăți din acest punct de vedere sînt întîmpinate la introducerea manganului, al cărui sulfat nu se dizolvă în niciunul dintre cei doi acizi. Borul este solubil în acidul fosforic obișnuit.

Din examinarea lucrărilor publicate în ultimul timp cu privire la îngrășămintele chimice, se desprind în mod evident tendințele de obținere a unor produse cu un conținut cît mai ridicat de substanțe nutritive, a căror punere în libertate în sol să aibă loc cît mai lent. Pentru realizarea acestor obiective s-au efectuat cercetări pe scară largă atît pe linia îmbunătățirii concentrației și a formelor de administrare a tipurilor de îngrășăminte cunoscute cît și pe linia găsirii unor noi substanțe necunoscute pînă acum în industria de îngrășăminte. Pentru industrializarea acestor din urmă produse a apărut necesitatea elaborării unor procedee de obținere originale, care să asigure pe kilogram de element nutritiv un preț de cost echivalent cu cel al îngrășămintelor existente.

Uzinele de produse sodice Govora: un aspect din hala mașinilor.

RUBRICA *tinărului inginer*

Noi posibilităţi de accelerare a reacţiilor chimice în cîmpuri ionizante

L. I. Ciplea

Iniţierea reacţiilor chimice în cîmpuri ionizante se datoreşte faptului că moleculele reactante primesc energia de activare necesară reacţiei prin înseşi ionizările care se produc în acele cîmpuri. Referindu-ne numai la fenomenele neelectrolitice, acţiunea ionizantă poate fi provocată de impulsuri electrice, impulsuri magnetice sau, mai ales, prin interacţiunile specifice ale radiaţiilor nucleare cu materia. În domeniul de temperaturi ale reacţiilor chimice obişnuite, ionizările termice nu se produc.

Utilizarea radiaţiilor nucleare este una dintre cele mai potrivite metode pentru crearea cîmpurilor ionizante. Totuşi, în forma ei actuală, ea prezintă serioase dezavantaje în dezvoltarea aplicaţiilor ei în industria chimică. Astfel, din punct de vedere economic, energia de ionizare obţinută cu ajutorul radioizotopilor revine la un preţ foarte ridicat. Un curie de ^{60}Co, care costă cîteva mii de lei, nu poate da mai mult de o jumătate de kWh, şi aceasta pe întreaga perioadă a activităţii sale. Dacă se compară acest preţ cu preţul actual al altor surse de energie, se vede că disproporţia este foarte mare. O rentabilitate economică se poate atinge numai atunci cînd reacţia iniţiată prin ionizare (sau disociere) se propagă printr-un mecanism de înlănţuire, adică atunci cînd factorul G capătă valori foarte ridicate.

Ar fi foarte interesant de văzut dacă, o dată ionizarea iniţială efectuată cu ajutorul radiaţiilor nucleare, propagarea ulterioară a reacţiei nu ar putea fi controlată prin introducerea unei energii de activare suplimentare de altă origine, spre exemplu electrică sau magnetică. În acest caz nu numai că eficienţa economică a procesului chimic ar fi mai ridicată, dar s-ar putea reduce riscurile radiobiologice, precum şi necesităţile de ecranare şi telemanipulare, lucruri foarte împovărătoare atunci cînd se lucrează cu activităţi mari.

Proprietăţi noi dobîndite de substanţe în cîmpuri ionizante

Soluţia problemei se poate întrevedea dacă se cercetează mai îndeaproape proprietăţile substanţelor reactante în cîmpurile ionizante. Dacă se ia drept exemplu un amestec reactant în fază gazoasă, cel mai important efect care se produce prin ionizare este că apar sarcini electrice libere, ioni şi electroni, care conferă amestecului de reacţie proprietăţile unei plasme slab ionizate. Cercetările din ultimul timp în domeniul plasmelor, făcute atît în scopul fuziunii controlate cît şi al propulsiei prin recul, au dus la elaborarea unor tehnici foarte avansate, atît pentru controlul mişcării ionilor şi electronilor cît şi pentru accelerarea lor. Prin metodele specifice acestor tehnici este de aşteptat ca să se poată introduce suplimentul de energie de activare pentru continuarea reacţiilor chimice pornind de la energia electrică, care este mult mai ieftină şi mai uşor de manevrat decît energia fasciculelor de radiaţii nucleare.

Trebuie să se facă totuşi observaţia că procedeele electrice şi magneto-hidrodinamice pentru încălzirea şi accelerarea plasmei au fost aplicate pînă acum asupra unor plasme foarte rarefiate şi complet sau aproape complet ionizate, pe cînd în cazul reacţiilor chimice se prezintă o situaţie diferită prin aceea că ionizarea va fi slabă, iar presiunea de lucru cea mai acceptabilă va fi presiunea atmosferică. Nu este potrivit să se lucreze cu presiuni prea scăzute, deoarece randamentul chimic scade, şi necesitatea de pompe de vid ar complica suplimentar instalaţia. De asemenea nu este indicat a se lucra la presiuni prea ridicate, deoarece ar interveni aceeaşi complicaţie a pompelor, şi, în plus, efectele specifice de accelerare electrică sau magneto-hidrodinamică se vor manifesta mai greu.

Apoi, în amestecul reactant nu este de dorit a se împinge prea departe gradul de ionizare iniţială, deoarece se măreşte pericolul efectelor radiolitice parazitare sau al direcţiilor de reacţie nedorite. Într-adevăr, cu cît energia de excitare a moleculelor este mai mare cu atît creşte probabilitatea de a se deschide noi canale de reacţie ce duc la produşi finali diferiţi, care trebuie separaţi apoi prin operaţii migăloase. Ideal ar fi ca acţiunea brutală de ionizare iniţială a moleculelor să fie limitată la minimul necesar, pentru ca în mediul de reacţie să se producă efectele electrice şi magneto-hidrodinamice, introducerea ulterioară de energie de activare fiind astfel controlată încît să producă numai gradul de excitare moleculară dorit. Excepţie fac unele cazuri cînd canalele de reacţie sînt reduse în mod esenţial prin însăşi chimismul amestecului reactant. De exemplu, în oxigen, singurul canal de reacţie posibil este formarea ozonului, după cum în amestecul de oxigen şi azot, deşi există posibilitatea formării mai multor oxizi de azot, în final, prin efecte de disproporţionare şi oxidare suplimentară în prezenţa apei, se va ajunge numai la acid azotic. Totuşi, şi în acest caz va exista o limită superioară a aportului de energie exterioară în sistem, determinată de constanta de echilibru a sistemului chimic reversibil. La temperaturi prea ridicate se va produce o disociere avansată a însişi produşilor finali formaţi în etapa anterioară.

În amestecul gazos slab ionizat vor fi prezenţi: molecule neionizate, ioni pozitivi, electroni şi, în oarecare măsură, ioni negativi. De asemenea vor exista şi molecule excitate sau disociate, dar neionizate. În primă aproximaţie trebuie avute în vedere doar moleculele neionizate, ionii pozitivi şi electronii care provin în urma reacţiei de ionizare tipice:

$$M + h\nu = M^{+} + e^{-}. \tag{1}$$

Masa ionilor pozitivi este practic egală cu a moleculelor neionizate, $m = 1{,}66.10^{-24} M_i g$ (M_i fiind greutatea moleculară). De asemenea se poate considera că energia lor cinetică este egală. Aceasta deoarece în procesele de interacţiune cu fotonii şi cu electronii, chiar dacă molecula este nu numai ionizată ci şi excitată suplimentar, impulsul pe care îl primeşte este neglijabil. Doar în cazul interacţiunilor cu particulele alfa s-ar putea ivi cazuri în care momentul transferat în timpul coliziunii ionizante să fie important. Deci, în mod practic, în ambele cazuri, viteza medie pătratică va fi:

$$c^2 = \frac{3p}{\rho}, \tag{2}$$

în care p este presiunea amestecului gazos, iar ρ este densitatea. Dacă între ioni şi molecule nu există interacţiuni în afară de ciocniri, atunci ecuaţia energiei cinetice se va mai putea scrie:

$$E_c = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} kT, \tag{3}$$

în care

k este constanta lui Boltzmann, $k = 1{,}38.10^{-16}$ erg.grad^{-1}. Viteza moleculelor la 273°K, care trece de un kilometru şi jumătate pe secundă la hidrogen, scade la aproape 500 m.s^{-1} pentru azot şi din ce în ce mai mult pentru moleculele mai grele.

Întrucît este vorba de un amestec gazos în care se produc reacţii chimice prin intermediul ciocnirilor, interesează să calculăm şi frecvenţa acestor ciocniri. Deoarece ionii sînt foarte rari şi interacţiunile lor la distanţă cu moleculele sînt neglijate în primă aproximaţie, se poate considera că rămîn valabile relaţiile pentru ciocniri din teoria cinetică clasică a gazelor. Considerînd că diametrul molecular sau ionic este $d \sim 2.10^{-8}$ cm, secţiunea de şoc între două partenere de reacţie va fi:

$$\sigma = \pi d^2, \text{ cm}^2. \tag{4}$$

Drumul liber mijlociu este dat de relaţia:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\, N\sigma}, \text{ cm}, \tag{5}$$

în care N este numărul de molecule și ioni pe cm^3, care, conform teoriei lui Avogadro, este independent de specia moleculară și este funcție numai de presiunea gazului și de temperatura lui. Astfel, la 273°K și 760 mm col. Hg, $N = 2{,}687.10^{19}$ cm^{-3}. Drumul liber mijlociu corespunzător va fi de $L \sim 2{,}1 \times 10^{-5}$ cm. Cu viteza dată pentru moleculele de azot, timpul pentru a parcurge un drum liber mijlociu este $t_L \sim 4{,}27 \times 10^{-10}$ s, ceea ce înseamnă că frecvența de ciocnire va fi $z = 1/t_L \sim 2{,}35 \times 10^9$ s^{-1}.

Dacă electronii sînt în echilibru cu restul gazului, energia lor cinetică și viteza lor pătratică medie sînt date de relația (3). Datorită faptului că masa lor este de mii de ori mai mică decît a ionilor sau moleculelor, viteza va fi mult mai ridicată la aceeași temperatură. Apoi este posibil ca din însuși actul de ionizare electronii să rezulte cu energii mult mai mari decît cele termice, constituind veritabile radiații delta. Disproporția aceasta de viteză va fi menținută și cînd amestecul ionizat va fi supus acțiunii cîmpurilor electrice exterioare și cînd electronii se vor accelera mai mult decît ionii grei.

Dimensiunile mai reduse ale electronilor, precum și viteza lor superioară celei a ionilor necesită introducerea unor corecții la calculul drumului liber mijlociu și al frecvenței ciocnirilor. Într-adevăr, electronul putînd fi considerat punctual față de ioni sau de moleculă, secțiunea de șoc pentru ciocnirea electronului cu o moleculă sau cu un ion va fi dată de relația:

$$\sigma_{el} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2, \tag{6}$$

ceea ce înseamnă că este de patru ori mai mică decît în cazul ciocnirii moleculelor cu ionii. De asemenea, viteza electronilor fiind cu mult superioară vitezei medii a moleculelor sau ionilor, în cazul ciocnirii, aceștia din urmă pot fi considerați în repaus față de electroni, și deci dispare termenul $\sqrt{2}$ din relația (5), care reprezintă corecția maxwelliană pentru viteza relativă și, în final:

$$L_{el} = 4\sqrt{2}\, L. \tag{7}$$

Cu toate că drumul liber mijlociu este mai mare, frecvența ciocnirilor, care este invers proporțională cu acest drum, va fi totuși mai ridicată decît în cazul ciocnirilor dintre molecule și ioni, deoarece viteza electronilor este foarte mare.

Această imagine a gazelor slab ionizate trebuie modificată întrucîtva la o examinare mai atentă, deoarece între molecule și ioni sau electroni apar alte interacțiuni în afară de ciocniri, care schimbă structura particulelor individuale și relațiile dinamice. Forțele care condiționează aceste interacțiuni sînt de mai multe tipuri [3]:

— forțe de atracție dielectrică, invers proporționale cu puterea a 5-a a distanței:

$$F_{diel} = \frac{(D-1)e^2}{2\pi N r^5}, \tag{8}$$

în care D este constanta dielectrică a amestecului gazos;

— forțe repulsive clasice:

$$F_{rep.} = \frac{\gamma}{r^n}, \tag{9}$$

în care n poate lua valori între 9 și 14,6;

— forțe chimice, care duc la formarea ionilor moleculari complecși:

$$Na(NH_3)^+;\ Na(NH_3)_2^+;\ He_2^+;\ Ne_2^+;\ N_4^+ \quad \text{etc.}$$

La formarea acestor complecși stoechiometrici contribuie o afinitate specifică, care determină ca în cazurile menționate să se formeze ioni complecși pozitivi, pe cînd în cazul alcoolilor și al altor substanțe să se formeze ioni negativi;

— forțe van der Waals și de cuadripol, care sînt invers proporționale cu puterea a 7-a a distanței;

— forțe de schimb.

Din cauza acestor forțe, în afară de ionii pozitivi simpli prevăzuți de relația de disociere (1), în amestecul supus acțiunii ionizante se vor mai întîlni:

— ioni negativi, în special în gazele cu afinitate pentru electroni, ca O_2, SO_2, Cl_2 etc.;

— ioni complecși în raport stoechiometric;

— aglomerări labile de molecule în jurul unui ion;

— aglomerări statistice de molecule în jurul unui ion din cauza forțelor de atracție ale potențialului dielectric arătate mai sus.

Nu trebuie uitat, de asemenea, că mișcarea ionilor va fi frînată de toate tipurile de forțe arătate. Din cauza aglomerărilor din jurul ionilor, precum și a frînării pe care o suferă în mișcarea lor, datele experimentale asupra caracteristicilor lor dinamice vor diferi întrucîtva de cele calculate.

Pentru a completa această imagine a amestecului gazos supus acțiunii radiațiilor ionizante, trebuie amintit că viața ionilor și a electronilor liberi este limitată, deoarece un gaz ionizat este într-un echilibru nestabil prin însăși existența sarcinilor electrice de semn contrar libere. Avînd în vedere că recombinarea ionilor este o reacție binară, înseamnă că:

$$dn = -an^2 dt, \tag{10}$$

în care a este coeficientul de recombinare.

Întrucît gazul se află într-un cîmp ionizant continuu, vom nota cu b viteza de generare a ionilor pe cm^3 și pe secundă. În acest caz, relația (10) va deveni:

$$dn = -(b - an^2)dt, \tag{11}$$

care dă prin integrare:

$$n = k \frac{e^{2kat} - 1}{e^{2kat} + 1}, \tag{12}$$

în care $k = \sqrt{b/a}$.

Concentrația de echilibru este dată de:

$$n_\infty = \sqrt{b/a}. \tag{13}$$

Faptul că sub influența radiațiilor ionizante în amestecul de reacție va rezulta mereu o anumită concentrație de ioni și electroni dă posibilitatea să acționăm asupra amestecului prin efecte electrice, deci să introducem energia suplimentară de activare prin acțiunea unor cîmpuri electrice exterioare sau a unor efecte magneto-hidrodinamice.

Acțiunea cîmpurilor electrice exterioare

Din teoria și tehnica descărcărilor electrice în gaze se poate deduce foarte ușor ce se întîmplă într-un amestec chimic ionizat supus acțiunii unui cîmp electric exterior. În primul rînd se va produce o separare de sarcină, ionii pozitivi mergînd spre catod, iar cei negativi împreună cu electronii, spre anod. Notînd cu X intensitatea cîmpului, forța electrică care acționează asupra unui electron sau a unui ion cu o singură sarcină electrică elementară este:

$$F = eX, \tag{14}$$

în care e este sarcina electrică elementară, $e = 4{,}802.10^{-10}$ u.e.s. Accelerația imprimată va fi:

$$a = \frac{F}{m} = \frac{eX}{m}, \tag{15}$$

iar energia acumulată pe parcursul unui drum liber mijlociu dirijat în direcția cîmpului $\vec{X}$:

$$E = FL = eXL. \tag{16}$$

Avînd în vedere că mișcarea ionilor se face dezordonat și că ciocnirile sînt foarte dese, deci:

$$eXL \ll \frac{1}{2} mc^2, \tag{17}$$

mișcarea în zig-zag se va menține și în cîmpurile electrostatice, dar la fiecare drum liber mijlociu între două ciocniri, ionul sau electronul se va deplasa cu o distanță S_x către electrodul de semn opus:

$$S_x = \frac{1}{2} a t_L^2 = \frac{1}{2} \frac{eX}{m} t_L^2. \tag{18}$$

Înlocuind $t_L = L/c$ și știind că mobilitatea este dată de viteza v_x cu care se produce deplasarea spre electrod, raportată la intensitatea cîmpului X, rezultă:

$$v_x = \frac{S_x}{t_L} = \frac{1}{2}\frac{eX}{m} t_L = \frac{1}{2}\frac{eX}{m}\frac{L}{c}$$

sau: (19)

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m}\frac{L}{c}.$$

Avînd în vedere relația (7), precum și faptul că masa electronilor este mult mai mică decît a ionilor, se poate deduce din relația (19) că mobilitatea electronilor este cu mult mai mare decît a ionilor. De asemenea, din relația (16) se poate deduce că electronii vor acumula mai repede energie de la cîmp, deoarece drumul lor liber mijlociu este mai mare decît al ionilor. În mod experimental se poate constata că ionii nu cîștigă energie de la cîmp dacă raportul intensității cîmpului față de presiune este mai mic de 5, $X/p < 5$ în cazul heliului, neonului etc., sau mai mic de 20 în cazul altor gaze, cum ar fi azotul, oxigenul etc.

Crescînd valoarea cîmpului se poate ajunge în situația ca un electron să producă excitări de molecule sau chiar noi ionizări în ciocnirile pe care le efectuează cu alte molecule. Aceasta va da posibilitatea ca noi molecule să primească energie de activare pentru reacția chimică dorită, energie care provine de la cîmpul electrostatic exterior. În același timp se va produce o ionizare suplimentară în ritm crescînd, care poate degenera într-o scînteie electrică. Întrucît în această eventualitate se pierde o mare cantitate de energie electrică fără efect chimic, ci numai caloric, este de dorit ca multiplicarea purtătorilor de sarcină să fie menținută în limite rezonabile.

Dacă admitem că un electron, pe un centimetru de parcurs spre anod, creează α noi perechi de ioni, atunci n electroni vor produce pe distanța dx dn noi electroni:

$$dn = \alpha n dx. \tag{20}$$

Integrînd, rezultă:

$$n = n_0 e^{\alpha x}, \tag{21}$$

în care α este primul coeficient al lui T o u n s e n d.

În cazul cînd tensiunea este adusă aproape de valoarea necesară pentru producerea scînteii, viteza de formare a noilor electroni crește mai mult decît prevede relația (21), prin intervenția unor efecte noi. În acest caz se introduce și al doilea coeficient al lui Tounsend β, și formula pentru înmulțirea electronilor devine:

$$n = n_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha-\beta)x}}{\alpha - \beta e^{(\alpha-\beta)x}}. \tag{22}$$

Scînteia se produce atunci cînd creșterea devine infinită, deci cînd numitorul din (22) devine zero:

$$\alpha = \beta e^{(\alpha-\beta)x}. \tag{23}$$

Împiedicarea producerii scînteii se poate face prin acoperirea electrozilor cu un dielectric, pentru a evita efectele de electrod care produc ionizări suplimentare, și prin alternarea sensului cîmpului electric exterior. Frecvența cu care se face această alternare depinde de caracteristicile mediului reactant, de intensitatea cîmpului și de geometria vasului de reacție. Cele mai bune rezultate sînt posibile cînd se realizează o rezonanță între frecvența de alternare a cîmpului și inversul timpului de polarizare maximă admisă în vasul de reacție.

Acțiunea cîmpurilor magnetice

Dacă amestecul de reacție ionizat este supus acțiunii unui cîmp magnetic variabil, se va produce un cîmp electric alternativ, perpendicular pe cîmpul magnetic, care poate provoca accelerarea ionilor și electronilor, fără a duce la efecte de electrozi indezirabile. Prin acest fapt, excitarea magnetică a gazului slab ionizat este superioară excitărilor electrice directe. În schema de montaj al unui asemenea reactor, înfășurarea magnetică exterioară are rolul de primar al unui transformator, iar gazul slab ionizat va avea rolul de secundar.

Atunci cînd viteza de variație a cîmpului magnetic este mare și gazul este destul de rarefiat, se pot produce și efecte magneto-hidrodinamice specifice încălzirii plasmei, cum ar fi efectul pinch (efectul de strictiune), compresiunea magnetică adiabatică, încălzirea betatron etc., al căror avantaj esențial constă în faptul că energia cîmpului magnetic exterior este dată direct ionilor grei, și nu electronilor. Din punct de vedere chimic, acest lucru este foarte important, deoarece dă posibilitatea să se manevreze direct particulele care interesează în reacție, și nu electronii, care numai prin efecte secundare pot influența mersul reacțiilor. Stăpînind bine mecanismele de energetizare a ionilor, se pot limita canalele de reacție, deci se poate mări randamentul radiochimic al produsului dorit.

Avantajele noii metode de accelerare a reacțiilor chimice

Din cele arătate se poate vedea că prin noua metodă fluxul de radiații nucleare este redus la minimul necesar pentru manifestarea în amestecul de reacție a efectelor electrice și magneto-hidrodinamice. Aceasta înseamnă reducerea activității radioizotopilor utilizați și, în același timp, a ecranelor și a pericolului de radiații. Apoi, energia electrică utilizată este mult mai ieftină decît energia fasciculelor de radiații nucleare.

Un alt avantaj constă în faptul că, menținînd energia electronilor și a ionilor în limite bine controlate, se poate dirija mult mai bine însuși mersul proceselor chimice din amestecul de reacție. De asemenea, prin înlănțuirea ionizărilor succesive se realizează, în mod practic, o înlănțuire a reacțiilor chimice și în cazul reacțiilor endoterme, ceea ce este foarte important din punct de vedere principial și practic. Prin aceasta, inițierea cu ajutorul radiațiilor nucleare se poate aplica cu succes și la reacțiile chimice cu factor G scăzut.

Considerente teoretice simple duc la ideea că un mecanism de accelerare similar se poate aplica, de asemenea, în cazul mediilor de reacție condensate, utilizînd bineînțeles valori mai ridicate ale cîmpului electric, respectiv magnetic. Anumite particularități ale străpungerii dielectricilor arată că, în acest caz, ar fi mai avantajoasă utilizarea efectelor magneto-hidrodinamice sau a cîmpurilor electrice de mare frecvență.

Ca aplicații practice imediate, această metodă s-ar preta foarte bine la conversia oxigenului în ozon, la prepararea acidului azotic, la radioliza metanului, la oxidarea sau halogenarea hidrocarburilor etc. De asemenea, ea este aplicabilă la accelerarea polimerizărilor.

Poate nu este departe timpul cînd în locul încălzirii amestecului de reacție, așa cum se procedează astăzi aproape peste tot în industria chimică, se vor prefera metoda prin ionizare inițială cu radiații nucleare și excitarea în continuare a amestecului reactant prin acțiunea unor cîmpuri electrice sau magnetice exterioare. Aceasta ar însemna sfîrșitul erei retortei alchimistice, în care procesele chimice microscopice erau lăsate pe seama distribuțiilor statistice în mediul influențat doar în proprietățile sale macroscopice (presiune, temperatură) și începutul unei noi etape de dezvoltare a tehnologiei chimice, în care acțiunea exterioară conștientă se manifestă direct la nivel microscopic, permițînd o dirijare mai strînsă a interacțiunilor individuale și chiar o selecționare a reacțiilor microscopice posibile.

Bibliografie

1. B r o w n, S. C. Basic Data of Plasma Physics. Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1959.
2. L a u e r, J. L. și J a m e s, R. L. Chemical reaction studies with a hydromagnetic shock tube. În: Amer. Chem. Soc. Meeting Abstr. Papers, nr. 139, 1961.
3. L o e b, L. B. Basic Processes of Gaseous Electronics. Ed. University of California Press, 1955.
4. G h a n e m, N. A. și W e s t e r m a r k, T. Extensions of techniques for the accelerated unspecific isotopic labeling of organic compounds. În: Conference Proceedings Copenhagen 1960 (Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry). Ed. IAEA, Viena, 1962.
5. J a c k s o n, F. L., K i t t i n g e r, G. W. și K r a u s e, F. P. Efficient tritium labeling with an electric discharge. În: Nucleonics **18**, nr. 8, aug. 1960, p. 102.
6. R o s e, D. J. și C l a r k, M. Plasmas and controlled fusion. Ed. John Wiley and Sons, New York, 1961.
7. W i l z b a c h, K. E. și D o r f m a n, L. M. Labeling of organic compounds by electric discharge in tritium gas. În: Conference Proceedings Copenhagen 1960 (Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry). Ed. IAEA, vol. III, Viena, 1962, p. 3.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Recent a fost pusă la punct o metodă nouă pentru prepararea nitrililor. Izotiocianaţii arilici, alchilici sau cicloalchilici pot fi transformaţi în nitrili corespunzători prin încălzirea acestora la reflux cu trifenil fosfit. Transformarea aminelor primare aromatice în nitrili, prin reacţia Sandmayer, necesită investiţii mai mari, mai ales pentru utilaje, iar timpul de fabricaţie este de asemenea lung. Prin încălzirea izotiocianaţilor cu trifenil-fosfit se obţin, cu randamente de 40—60%, nitrilii corespunzători. În cazul nitrililor aromatici, noua metodă dă randamente echivalente cu cele din reacţia Sandmayer în condiţii mult mai simple. În cazul nitrililor alifatici noua metodă constituie o cale simplificată de trecere a aminelor primare în omologi superiori.

★

În procesul de fabricare a hidrazinei s-au obţinut importante creşteri de randament prin iradierea amoniacului gazos în prezenţa kriptonului sau a xenonului. Acesta este al doilea proces industrial în care se aplică iradierea, primul fiind prepararea bromurii de etil. Din cercetările făcute a rezultat că în condiţii statice prin fotoliza sau radioliza amoniacului gazos se formează foarte mici cantităţi de hidrazină, în timp ce în proces continuu cantităţile de hidrazină ce se formează sînt mult mai mari. Acest fenomen se explică prin faptul că hidrazina formată în condiţii statice este distrusă prin reacţii secundare, dintre care cea mai activă este următoarea:

$$\cdot H + N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_3.$$

Reacţiile principale în formarea hidrazinei sînt următoarele:

$$NH_3 \rightarrow NH_3^+ + e^- \quad (1)$$

$$NH_3^+ \rightarrow NH_2^+ + H\cdot \quad (2)$$

precum şi:

$$NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + \cdot NH_2 \quad (3)$$

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + H\cdot \quad (4)$$

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow \cdot NH_2 + H_2 \quad (5)$$

Pentru a mări randamentele în hidrazină trebuie prevenită formarea ionilor de hidrogen sau cuplarea acestora cu reactivi potriviţi. Cercetările făcute prin iradierea amoniacului în prezenţa xenonului sau kriptonului au dovedit că reacţia de ionizare a amoniacului (2) nu mai are loc, aşa încît reacţia principală devine reacţia (1), datorită faptului că aceste gaze absorb aproape întreaga energie de radiaţii. Acest fapt permite ca, în aceleaşi condiţii de iradiere, cantitatea de hidrazină formată să fie de patru ori mai mare în cazul iradierii amoniacului cu xenon sau kripton decît în cazul amoniacului pur şi de 15—20 de ori mai mare decît în cazul iradierii amoniacului în amestec cu neon.

Valoarea G (numărul de molecule care reacţionează pentru fiecare 100 de electroni-volţi absorbiţi în sistem) la formarea hidrazinei a fost calculată în diferite condiţii experimentale, constatîndu-se că această valoare creşte de la 0,1—0,2 la iradierea amoniacului în amestec cu neonul, la 0,5 în cazul iradierii amoniacului pur şi la 2,2 în cazul amestecului amoniac-kripton. Or, cum calculele preliminare au dus la concluzia că hidrazina pe această cale este rentabil a fi preparată industrial la o valoare G de minimum 2, procedeul de iradiere va găsi în scurt timp o largă utilizare industrială.

★

Peroxidul de butil-cumil terţiar poate fi folosit drept catalizator pentru condensarea răşinilor poliesterice nesaturate, ca agent de reticulare a poliolefinelor şi a elastomerilor pe bază de poliuretani şi ca agent de vulcanizare a cauciucurilor naturale şi sintetice. Peroxidcarbonatul de diizopropil poate fi folosit drept catalizator la polimerizarea etilenei, a stirenului, a acetatului de vinil, a clorurii de vinil, a clorurii de viniliden, a metacrilatului de metil, a esterilor acrilici şi a esterilor alilici singuri sau în amestec.

★

Pentru separarea colombiului de tantal, cu care se găseşte amestecat în majoritatea minereurilor, s-a elaborat un nou procedeu, care constă din prepararea unei oxifluoruri complexe de colombiu şi calciu. Această sare, care nu conţine mai mult de 4,5% tantal faţă de colombiu, poate fi supusă apoi unei reduceri termice, urmată de o prelucrare chimică.

★

Nitrilsiliconii s-au format pentru reducerea tendinţei de umflare a cauciucurilor siliconice în contact cu hidrocarburile, prin grefarea de grupe nitril. În momentul de faţă se fabrică patru tipuri de cauciucuri nitrilsiliconice, care corespund la o substituţie a grupelor metil de 5, 12,5, 25 şi 50% cu grupe cianoetil în structura dimetilpolisiloxanului.

Nitrilsiliconii se prezintă sub forma unor lichide vîscoase, incolore sau uşor gălbui şi au proprietăţi total diferite de cele ale siliconilor obişnuiţi. Nitrilsiliconii nu sînt solubili în solvenţii nepolari, ca hidrocarburile; ei sînt solubili, în schimb, în solvenţii polari, ca alcoolii, cetonele şi eterii. Această proprietate permite utilizarea metilsiliconilor ca lichide hidraulice sau ca lubrifianţi rezistenţi la uleiurile minerale sau la combustibilii lichizi uzuali. Solubilitatea nitrilsiliconilor în solvenţii polari poate fi variată după necesităţi, în funcţie de conţinutul în grupe cianoetil.

Datorită marii stabilităţi a nitrilsiliconilor faţă de apă emulsiile apoase preparate cu nitrilsiliconi sînt stabile.

În ceea ce priveşte toxicitatea lor, încercările preliminare efectuate au dovedit că nitrilsiliconii sînt relativ puţin toxici. Totuşi, cercetările legate de pericolele ce le prezintă produsele rezultate prin descompunerea nitrilsiliconilor sub acţiunea căldurii încă nu s-au terminat.

Nitrilsiliconii sînt întrebuinţaţi ca antispumanţi neapoşi, ca lubrifianţi rezistenţi la uleiuri şi grăsimi minerale şi ca adaosuri la fabricarea unor plastifianţi.

O nouă uzină pentru fabricarea de îngrăşăminte mixte cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi a fost recent pusă în funcţiune. Această uzină are posibilitatea să producă patru tipuri de îngrăşăminte granulate, şi anume: N: P_2O_5: K_2O: 22-22-0; 20-10-10; 10-20-20 şi 13-34-10.

Atacul fosfaţilor se face cu acid azotic. În granule foarte omogene în ceea ce priveşte compoziţia, azotul se găseşte sub două forme: ca nitrat şi ca amoniu. Fosforul se găseşte, de asemenea, sub două forme: ca fosfat de amoniu şi ca fosfat dicalcic. Instalaţia de amoniac a uzinei, cu o capacitate de producţie de 300 t/zi, deserveşte în paralel o instalaţie de acid azotic şi una de azotat de amoniu.

Instalaţia de acid azotic, cu o capacitate de producţie de 250 t/zi, deserveşte pe de o parte o instalaţie de fosfat de amoniu cu o capacitate de producţie de 600 t/zi, iar pe de altă parte o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de 150 t/zi. Atacul fosfaţilor cu acid azotic are loc în reactoare confecţionate din oţel inoxidabil. Uzina deţine două rezervoare sferice pentru depozitarea amoniacului, avînd fiecare o capacitate de 2 500 t amoniac, precum şi importante silozuri pentru depozitarea îngrăşămintelor granulate, pentru a putea fi livrate sezonier.

★

Siliconii fluoruraţi sînt obţinuţi prin înlocuirea unor grupe metil legate de atomii de siliciu cu grupe alchilice fluorurate. Această substituţie imprimă produselor rezultate o rezistenţă mai mare la solvenţi. Una dintre proprietăţile cele mai caracteristice ale fluorsiliconilor este acţiunea de antispumanţi în prezenţa solvenţilor în cantităţi foarte mici, de ordinul a cîteva părţi la milion.

Fluorsiliconii, fiind stabili la temperaturi variind între −40 şi +200°C, pot fi utilizaţi ca lubirifianţi, ca uleiuri pentru compresoare şi ca plastifianţi în cauciucuri şi materiale plastice. De asemenea, au fost folosiţi în cromatografia gazelor şi a lichidelor, precum şi la separarea alcaloizilor şi steroizilor.

Fluorsiliconii sînt, de asemenea, utilizaţi pentru ungerea robinetelor care funcţionează în medii corosive puternice, ca acidul azotic şi apa oxigenată, precum şi ca lubrifianţi la temperaturi foarte joase, la care alţi lubrifianţi se transformă în produse solide friabile. Ei sînt, de asemenea, folosiţi la ungerea suprafeţelor expuse la vapori fierbinţi de substanţe puternic corosive.

★

Polimerizarea butadienei la 5°C, în vederea obţinerii unui produs conţinînd 98% structură cis-1,4, se realizează cu un amestec de clorură de dietilamoniu şi clorură cobaltoasă drept activator. În locul clorurii cobaltoase se poate folosi un complex de piridină şi clorură cobaltoasă, care în anumite cazuri este chiar preferabilă. În cazul în care nu se foloseşte piridina, se adaugă amestecului o anumită cantitate de apă. În cazul utilizării piridinei în locul apei se poate folosi triclorura de aluminiu.

Conţinutul de izomer cis-1,4 scade o dată cu creşterea temperaturii de polimerizare. Ca solvent se utilizează benzenul sau un amestec de benzen-hexan în proporţii convenabile în funcţie de gradul de polimerizare urmărit. Viteza de polimerizare este liniară, în funcţie de timp, la începutul procesului, iar reacţia este de ordinul I în raport cu monomerul pentru o concentraţie dată de catalizator.

★

Dialchilaminoeterii multor estrogeni blochează biosinteza colesterolului în ficat. Această acţiune se pare că este diferită de cea a estrogenilor propriu-zişi. Aceştia alterează componenţii graşi ai sîngelui, fac să scadă conţinutul în colesterol al sîngelui şi ridică conţinutul în colesterol al ficatului. Dialchilaminoesterii estrogenilor coboară cuantumul în colesterol al sîngelui fără să modifice concentraţiile de steroli din ficat. În vederea găsirii unui nou medicament cu acţiune hipocolesterolemiantă, au fost sintetizaţi şi testaţi peste 60 de derivaţi din această grupă. Cel mai activ produs dintre cei testaţi s-a constatat a fi eterul etilcianostilbenului clorurat. Acest produs s-a dovedit a fi de şase ori mai activ pe şoareci decît triparanolul, care era considerat pînă acum cel mai activ medicament cu acţiune hipocolesterolemiantă şi care a trebuit să fie retras de pe piaţă datorită unor efecte secundare nedorite.

Datorită faptului că o creştere a colesterolului în sînge generează arterioscleroza, una dintre bolile cele mai răspîndite la bătrîni şi pentru care nu există încă medicamente eficace pe plan mondial, cercetările ce se efectuează în toată lumea în această problemă au luat o mare extindere în ultimii ani.

★

Două noi aldehide au devenit medicamente active în tratamentul infecţiilor urinare. Este vorba de lactama aldehidei glutarice şi de 2-nitro-2*n*-propil-1,3-dehidropropan, un analog al meprobamatului. Acestea sînt singurele aldehide active în mediu alcalin, celelalte aldehide folosite pînă acum nefiind active decît la un *p*H sub 6. Acesta este şi mecanismul de acţiune al hexametilentetraaminei, care eliberează formaldehida la *p*H = 6. Spre deosebire de aldehida formică, aldehida glutarică, de exemplu, are o acţiune mai puţin iritantă asupra mucoaselor.

★

Cu ajutorul catalizatorilor polifuncţionali, *n*-olefinele pot fi hidrogenate şi izomerizate direct la izoparafine într-o singură fază. Noul procedeu, denumit hidroizomerizare, este folosit la fabricarea izooctanului din *n*-olefine. Din studiile făcute a rezultat că gradul de hidroizomerizare variază cu presiunea hidrogenului, cu temperatura şi cu conţinutul în sulf al catalizatorului. Drept catalizator se foloseşte nichelul pe suport de silicat de aluminiu. Presiunea de lucru variază între 15 şi 60 at, iar temperatura între 260 şi 300°C.

★

Activitatea catalitică a oxidului de aluminiu în procesele de dehidrogenare, de izomerizare şi de polimerizare poate fi sensibil mărită prin impregnarea acestuia cu o soluţie de fluorură de amoniu şi acid fluorhidric. Astfel, la un conţinut în fluor al oxidului de aluminiu de 1,6 pînă la 3%, polimerizarea propilenei şi izomerizarea *l*-xilenului decurg cu viteze de reacţie de două trei ori mai mari. Acest fenomen se explică prin aceea că adiţia fluorului la alumină măreşte numărul de centre active de pe suprafaţa catalizatorului.

Pentru a mări stabilitatea polimetacrilatului de metil la acţiunile fotooxidative, s-a trecut la înlocuirea peroxidului de benzoil, folosit ca iniţiator de polimerizare, cu azoizobutironitril. Lacurile făcute cu polimeri preparaţi după noua formulă au dovedit o durabilitate cu 80% mai mare decît cele la a căror polimerizare a fost folosit ca iniţiator peroxidul de benzoil.

★

Prima fabrică de acid glutamic prin sinteză a fost pusă în funcţiune în cursul anului 1962. Această instalaţie dispune de o capacitate de producţie iniţială de 3 600 t/an, care va creşte însă în anul 1965 la 18 000 t/an. Procedeul de fabricaţie ales porneşte de la nitrilul acrilic şi trece prin următorii intermediari: β-formilpropionitril, α-aminoglutadinitril, acid *DL*-glutamic, acid *L*-glutamic şi α-glutamat de sodiu. Acidul *D*-glutamic rezultat ca subprodus este supus unei racemizări, este separat şi reintrodus continuu în circuit.

★

Numărul instalaţiilor cu procedeul de sulfonare continuă în fabricarea detergenţilor este în continuă creştere. Conform acestui procedeu, anhidrida sulfuroasă este transformată în anhidridă sulfurică într-un convertizor cu catalizator de molibden. Anhidrida sulfurică după o răcire pînă la temperatura de 60°C este utilizată direct la sulfonare într-o instalaţie confecţionată din oţel inoxidabil.

★

O nouă instalaţie pentru fabricarea acidului acetic cu o capacitate de producţie anuală de 20 000 t a fost recent pusă în funcţiune. Spre deosebire de alte instalaţii existente, în care pentru obţinerea acidului acetic se porneşte de la acetilenă prin acetaldehidă, noua instalaţie foloseşte ca materie primă butanul, pe care îl oxidează. În aceeaşi instalaţie se pot obţine şi alţi acizi alifatici, ca acidul formic sau propionic.

Progrese recente în chimia fibrelor poliamidice

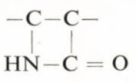
Producţia mondială a fibrelor sintetice a crescut în ultimii zece ani de 10 ori. Această dezvoltare vertiginoasă nu se datoreşte numai consumului de fibre sintetice pentru îmbrăcăminte, dar şi întrebuinţării industriale a acestora, care se cifrează la aproximativ o treime din totalul producţiei. Cea mai importantă întrebuinţare industrială a fibrelor poliamidice este obţinerea firelor de cord pentru anvelope auto.

Dezvoltarea rapidă a petrochimiei a dat un impuls puternic industriei fibrelor poliamidice şi asigură o bază ieftină de materii prime, care sînt accesibile în cantităţi practic nelimitate — benzenul, ciclohexanul şi toluenul.

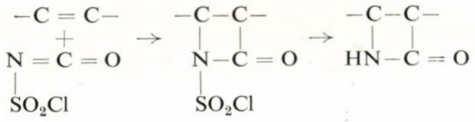
În ultimii ani au fost realizate progrese remarcabile în chimia fibrelor poliamidice.

Prin polimerizarea β-lactamelor (denumite acetidin-2-on) s-au obţinut poliamide care conţin în catena lor mult mai multe grupe amidice decît fibrele de tip nylon-6, fiind astfel mai apropiate din punct de vedere chimic de mătasea naturală.

β-lactamele au formula generală:

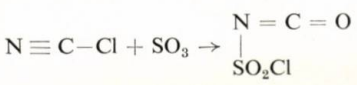


Ele pot fi obţinute prin mai multe căi. Clorura acidului *N*-carbonilsulfamidic adiţionează la legăturile duble, olefinice, prin formarea *N*-sulfoclorurii β-lactamelor, din care se pot obţine prin saponificare, în mediu slab acid, β-lactamele libere:

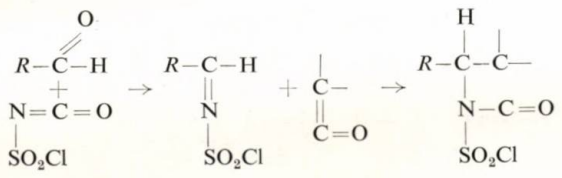


Această metodă este deosebit de adecvată în cazul olefinelor de tip izobutilenă, $RR_1C = CH_2$, de trimetiletilenă, $RR_1C = CHR_2$, de tetrametiletilenă, $RR_1C = CR_2R_3$, precum şi al stirenului.

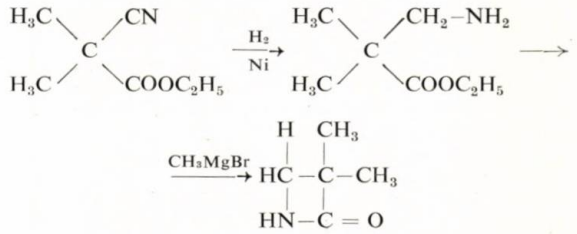
Clorura acidului *N*-carbonilsulfamidei se obţine fără dificultate din clorcian şi trioxid de sulf:



Clorura acidului *N*-carbonilsulfamidic reacţionează de asemenea şi cu aldehidele, rezultînd *N*-sulfoclorurile azometinelor, care formează cu cetena sau cu dimetilcetena *N*-sulfoclorurile β-lactamelor. Acestea dau prin saponificare β-lactamele libere:



O metodă de sinteză mai greoaie a β-lactamelor constă în ciclizarea esterilor β-aminoacizilor (obţinuţi prin hidrogenarea α-cianesterilor corespunzători), cu ajutorul reactivului Grignard. În acest fel s-a obţinut din esterul dimetilcianacetic β-lactama 3,3-dimetil-acetidin-2-on:



Toate β-lactamele substituite care conţin în molecula lor, la nivelul atomului de azot, un atom de hidrogen pot fi polimerizate. Spre deosebire de lactamele care conţin în molecula lor şapte sau mai mulţi atomi, β-lactamele pot fi polimerizate fără catalizatori, începînd de la 150—200°C.

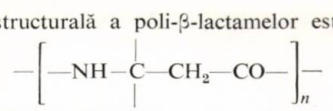
La folosirea clorurilor acizilor organici drept catalizator, temperatura reacţiei poate fi substanţial micşorată; de exemplu, 4,4-dimetil-acetidinona poate fi polimerizată la 60°C în prezenţa clorurii de oxalil.

Pentru obţinerea poliamidelor macromoleculare din β-lactame, care formează fibre filabile, folosirea catalizatorilor alcalini este mai adecvată. Drept catalizator pot fi folosiţi compuşii cu un caracter pronunţat bazic şi care pot forma cu β-lactama anionul lactamat, în concentraţii suficiente. Aceştia sînt, de exemplu, sărurile alcaline şi alcalino-teroase ale lactamelor şi carbonamidelor, alcoolaţii şi hidrurile metalelor alcaline, compuşii Grignard, compuşii organici ai metalelor alcaline etc. Un catalizator deosebit de adecvat este pirolidin-potasiul. Ca acceleratori, respectiv cocatalizatori, pot fi folosiţi agenţii de acilare, care formează cu β-lactamele *N*-acil-β-lactame, ca, de exemplu, clorurile şi anhidridele acizilor organici, *N*-acil-*N*-alchil-carbonamidele, izocianaţii etc.

Polimerizarea are loc în absenţa apei, la temperaturi de $-15 \sim +20$°C, în mediu de dizolvant organic fără atomi de hidrogen activ, avînd p.f. între 130 şi 200°C. Este avantajos dacă solventul folosit dizolvă, sau cel puţin umflă, polimerul format. Astfel de dizolvanţi sînt, de exemplu, dimetilsulfoxidul şi tris-dimetilamida acidului fosforic.

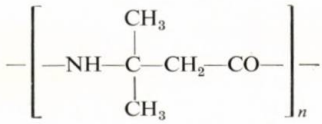
Capacitatea de polimerizare a moleculei β-lactamice descreşte paralel cu creşterea numărului grupelor substituente în moleculă şi depinde, de asemenea, într-o mare măsură şi de poziţia substituenţilor. Obţinerea copolimerilor din diverse β-lactame este posibilă.

Formula structurală a poli-β-lactamelor este următoarea:



Se pot obţine compuşi cu greutate moleculară medie de pînă la 500 000. Punctul de topire a polimerilor este ridicat şi variază între 250 şi 360°C. Stabilitatea termică este însă redusă. Viscozitatea acestor poliamide se micşorează mult, la o încălzire îndelungată la 200—250°C.

Poli-4,4-dimetil-acetidinona (nylon-3):



are o structură cristalină foarte bine dezvoltată chiar şi după etirare.

Din cauza stabilităţii termice reduse, poli-β-lactamele nu pot fi filate din topitură, iar din cauza insolubilităţii lor în dizolvanţii uzuali, filarea are loc în triclor- sau în trifluoretanol, care au o volatilitate suficient de mare în vederea uscării fibrelor. O parte dintre poli-β-lactame este uşor solubilă într-o soluţie metanolică de rodanură de calciu.

Cu toate că încercările asupra poli-β-lactamelor sînt încă în curs, se poate afirma că acestea dau fibre noi cu proprietăţi utile, comparabile cu cele ale mătăsii naturale şi ale nylonului-6. Ele au o stabilitate remarcabilă faţă de oxidare, din care motiv fibrele au o tendinţă mai redusă de îngălbenire la încălzire. Această rezistenţă se explică prin prezenţa celor două grupe metilice adiacente grupei NH, care exercită protejarea acesteia prin impedimentul steric.

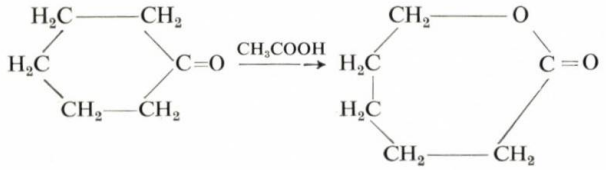
Fibrele obţinute din poli-4,4-dimetil-acetidinonă au o densitate de 1,11 şi se comportă, din punct de vedere coloristic, similar cu cele din poli-ε-caprolactamă, avînd însă o afinitate mai slabă faţă de coloranţii organici. Rezultatele cele mai favorabile au fost obţinute cu coloranţii de dispersie.

Poliamida obţinută din acidul 7-aminoheptanic, respectiv din eterul etilic al acestuia, a fost experimentată recent cu rezultate bune. Acidul 7-aminoheptanic a fost obţinut industrial prin telomerizarea etilenei cu tetraclorura de carbon, prin intermediul 1,1,1,7-tetraclorheptanului, care a fost transformat prin hidroliză şi prin aminare consecutivă în acidul 7-clorheptanic, respectiv 7-aminoheptanic:

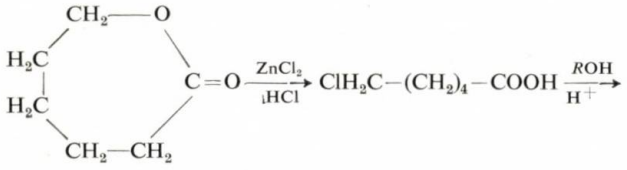
$$CCl_4 + 3C_2H_4 \rightarrow Cl_3C-(CH_2)_5-CH_2Cl \xrightarrow{\text{hidroliză}}$$

$$HOOC-(CH_2)_5-CH_2Cl \xrightarrow{NH_3} HOOC-(CH_2)_5-CH_2NH_2.$$

Acelaşi compus a fost sintetizat recent din ε-caprolactonă, care se obţine uşor din ciclohexanonă, prin oxidare cu ajutorul acidului peracetic:



ε-caprolactona poate fi transformată într-o reacţie în patru etape în esterul acidului 7-aminocapronic:



$$ClH_2C-(CH_2)_4-COOR \xrightarrow{NaCN} NCH_2C-(CH_2)_4-COOR \xrightarrow{H_2}$$

$$\longrightarrow H_2N-CH_2(CH_2)_5-COOR$$

*R*OH înseamnă alcool metilic, etilic sau izopropilic.

Esterii acidului 7-aminocapronic sînt puţin stabili şi se policondensează repede, chiar la temperatura camerei. Cel mai labil este esterul metilic. La încălzirea esterilor acidului 7-aminoheptanic se formează poliamida corespunzătoare, nylonul-7. Pentru eliminarea alcoolului liber, care se formează în timpul reacţiei, se barbotează azot prin masa de reacţie.

Nylonul-7 se prezintă sub formă de masă albă, semicristalină, avînd o greutate moleculară de 15 000—30 000 şi este termostabil, într-o atmosferă de azot, pînă la 300°C. De aceea el poate fi filat din topitură fără nici o dificultate. Fibrele pot fi etirate pînă la 400%. Avînd în vedere că poliamida nu conţine decît 1,5% oligomeri ciclici extractibili cu apă, o stabilizare prin extracţie a fibrei nu este necesară.

Proprietăţile nylonului-7 sînt comparabile cu cele ale nylonului-6 şi 66, însă rezistenţa la tracţiune în stare umedă, modulul de elasticitate, revenirea fibrei alungite după tratamentul cu apă fierbinte etc. sînt ceva mai favorabile. Din acest motiv, se pare că această poliamidă, denumită Enant în U.R.S.S., are proprietăţi mai avantajoase la neşifonabilizare decît nylonul-6 şi 66.

Poliamida obţinută din acidul 11-aminoundecanic (Rilsan, nylon-11) se obţine pe scară industrială începînd din 1955.

Materia primă pentru fabricarea acestei poliamide este uleiul de ricin, din care se obţine prin mai multe etape acidul 11-aminoundecanic.

Uleiul de ricin se reesterifică cu metanol, pentru obţinerea esterului metilic al acidului ricinolic, care prin scindare termică la 550°C dă esterul metilic al acidului undecilenic şi heptanal:

$$H_3C-(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=CH-(CH_2)_8-COOCH_3 + CH_3-(CH_2)_5-CHO.$$

Esterul acidului undecilenic se saponifică, acidul liber se transformă prin adiţionare de acid bromhidric în acid 11-bromundecanic şi apoi, cu ajutorul amoniacului, în acid 11-aminoundecanic:

$$H_2C=CH-(CH_2)_8-COOCH_3 \xrightarrow{H_2O} H_2C=CH-(CH_2)_8-COOH \xrightarrow{HBr}$$

$$\rightarrow BrH_2C-(CH_2)_9-COOH \xrightarrow{NH_3} H_2N-CH_2-(CH_2)_9-COOH.$$

Scindarea termică a esterului acidului ricinolic are loc în prezenţă de abur, care împiedică, pe de o parte, deshidratarea esterului ricinolic, iar pe de altă parte funcţionează ca un schimbător de căldură în fază gazoasă.

Piroliza poate fi efectuată într-un aparat de distilare, care serveşte la cracarea termică a produselor petroliere.

Bromurarea acidului undecilenic se efectuează într-un turn umplut cu inele Rashig. Soluţia acidului undecilenic într-un amestec de benzen şi toluen, răcită în prealabil la —10°C, intră în partea superioară a turnului şi curge în contracurent cu un amestec din acid bromhidric gazos şi aer. Prezenţa oxigenului are un efect de dirijare a atomului de brom în poziţia 11. Randamentul în acidul 11-bromundecanic este de 95—97%.

Aminarea acidului 11-bromundecanic are loc în fază lichidă, eterogenă, cu o soluţie apoasă de amoniac la ~ 20°C.

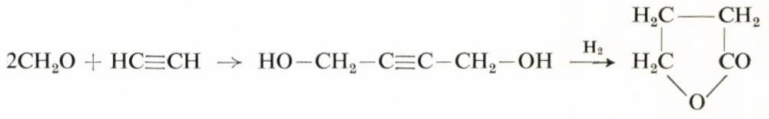
Prin încălzirea acidului 11-aminoundecanic într-o atmosferă inertă, în prezenţa acidului fosforic sau fosforos, se formează, prin policondensare, poliamida-11, avînd următoarea structură chimică:

$$-[-HN-(CH_2)_{10}-CO-NH-(CH_2)_{10}-CO-]-_n.$$

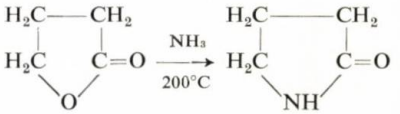
Se poate observa că grupele carbonamidice din poliamidă sînt separate de catene relativ lungi de grupe metilenice, ceea ce împiedică într-o mare măsură formarea punţilor de hidrogen între catenele principale. Prezenţa catenelor metilenice lungi cauzează o hidrofobie mărită, în comparaţie cu celelalte fibre poliamidice. Este de menţionat rezistenţa mare la tracţiune a poliamidei-11, care se cifrează la 6—7 g/den, la o alungire de 25—40%.

Recent s-au efectuat cercetări susţinute pentru obţinerea poliamidelor şi din alte lactame, ale căror procese tehnologice industriale au fost elaborate. Cu toate că fibrele obţinute din produsele de polimerizare a acestor compuşi (pirolidona-2, capril-lactama şi lauril-lactama) sînt comparabile cu celelalte poliamide, în momentul de faţă preţul lor mai ridicat nu permite exploatarea industrială a acestor procedee foarte interesante. Aceasta însă nu exclude posibilitatea obţinerii mai ieftine, într-un viitor apropiat, a produselor intermediare actualmente scumpe.

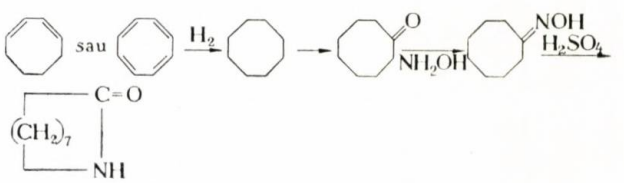
Pirolidona-2 se obţine pe scară industrială din acetilenă şi formaldehidă prin intermediul butindiolului, butandiolului şi al butirolactonei:



Butirolactona se transformă cu ajutorul amoniacului în pirolidonă-2:



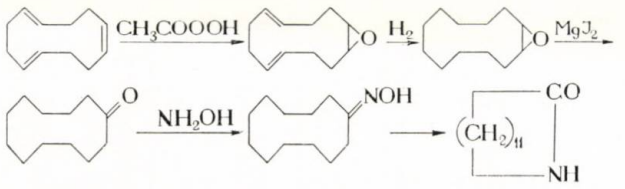
Capril-lactama se obţine din ciclooctatetraenă sau din ciclooctadienă, prin hidrogenare în ciclooctan, oxidare, oximare cu hidroxilamină şi transpunere cu acid sulfuric:



Ciclooctadiena se obţine prin dimerizarea ciclizantă a butadienei după metoda Ziegler, iar ciclooctatetraena, prin ciclizarea acetilenei, după metoda Reppe.

Ciclooctanul poate fi transformat mai simplu în caprillactamă cu ajutorul clorurii de nitrozil sau al unui amestec din clor şi monooxid de azot în prezenţa luminii:

Produsul intermediar folosit la sinteza lauril-lactamei este ciclododecatriena, obţinută prin ciclizarea butadienei. Prin tratarea acestui compus cu acid peracetic se formează un epoxid, care apoi se hidrogenează, se transformă în cetonă, se oximează şi se transpune în lactamă:



Pirolidona poate fi polimerizată cu catalizatori bazici în prezenţa clorurilor, esterilor şi anhidridelor acizilor organici (la fel ca şi β-lactamele). Poliamida rezultată are următoarea formulă structurală:

$$-[-NH-(CH_2)_3-CO-NH-(CH_2)_3-CO-]-_n.$$

Policondensarea caprolactamei şi a lauril-lactamei are loc în mod obişnuit în topitură. Se obţin poliamide (nylon-8, respectiv nylon-12), avînd formulele structurale:

$$-[-NH-(CH_2)_7-CO-NH-(CH_2)_7-CO-]-_n,$$

respectiv:

$$-[-NH-(CH_2)_{11}-CO-NH-(CH_2)_{11}-CO-]-_n.$$

O nouă fibră poliamidică, denumită fibra HT-1, este sintetizată exclusiv din compuşi aromatici. Aceasta este foarte rezistentă la acizi, la alcalii, la agenţii de oxidare şi la razele β şi γ şi are o rezistenţă mecanică excelentă încă la 200°C.

Este surprinzător numărul foarte redus al fibrelor poliamidice comerciale, faţă de activitatea de cercetare foarte susţinută şi faţă de eforturile materiale extraordinare ale fabricilor producătoare şi ale institutelor de cercetare.

Se pare că actualmente preţul de cost cît mai redus interesează mai mult decît unele avantaje calitative mai mari. Astfel se poate explica faptul că nylonul-6, obţinut din ε-caprolactama ieftină, cîştigă teren faţă de nylonul-66, cu toate că cel din urmă are unele proprietăţi tehnologice mai favorabile.

H. W. Unterman: **O reacţie caracteristică pentru identificarea lactobionatului de eritromicină**

Unul dintre cei mai răspîndiţi derivaţi ai eritromicinei, valoros sub aspect terapeutic, este lactobionatul de eritromicină. Din punct de vedere chimic, lactobionatul de eritromicină este o sare a acidului lactobionic (4-β, *d*-galactozido-*d*-gluconic), cu eritromicina bază.

Pentru identificarea lactobionatului de eritromicină, Farmacopeea S.U.A. ed. XVI (p. 275) recomandă aceleaşi reacţii de culoare ca şi pentru eritromicina bază (cu H_2SO_4 sau HCl), cît şi spectrul în infraroşu, la 2—12 mμ, care trebuie să fie identic cu spectrul unui standard de lactobionat de eritromicină.

În nota de faţă s-a studiat posibilitatea stabilirii unei reacţii de culoare bazată pe acidul lactobionic din molecula lactobionatului, specifică pentru identificarea acestui produs.

Adăugarea unei soluţii apoase de $FeCl_3$ la o soluţie de lactobionat de eritromicină are ca rezultat apariţia imediată a unei coloraţii galbene intense ca lămîia, care prezintă un maxim de absorbţie de 370 mμ*. Complexul colorat se formează pe seama acidului lactobionic din moleculă, şi anume, este dat de componenta acidă (acidul gluconic) a acestuia **.

Efectuarea reacţiei de identificare: circa 5—10 mg lactobionat de eritromicină (sau 1—2 ml soluţie apoasă 0,5—1%) se introduc într-o eprubetă. Se adaugă 2—3 ml soluţie apoasă 0,2% $FeCl_3.6H_2O$. Apare imediat o coloraţie galbenă intensă, soluţia rămînînd clară. Această reacţie de culoare poate fi executată şi în picătură: o picătură din soluţia de analizat (conţinînd 80—100 γ lactobionat de eritromicină) se depune pe o placă de porţelan. Deasupra ei se depune o picătură de soluţie de $FeCl_3$, şi se omogenizează. Picătura capătă imediat coloraţia galbenă intensă.

Specificitatea reacţiei. Această reacţie nu este dată de unele antibiotice care, ca şi lactobionatul de eritromicină, se prezintă sub forma unor pulberi albe, solubile în apă, şi anume: sulfatul de viomicină, sulfatul de polimixină, dihidrostreptomicina, streptomicina sulfat pură (maltolul, conţinut ca impuritate în unele loturi de streptomicină, dă o coloraţie violet). Penicilina G dă un precipitat alb brînzos la adăugarea $FeCl_3$, iar neomicina sulfat dă un precipitat floconos, foarte slab gălbui. Dintre diversele săruri de eritromicină,

---

* Cu ajutorul $FeCl_3$, G. Coppi (Boll. Chim. Farm. **101**, 1962, nr. 3, p. 241—243) a dozat spectrofotometric acidul gluconic produs prin fermentaţie.

** Proprietăţile complexante ale lactobionatului de eritromicină au fost folosite anterior (H. W. Unterman şi Th. Mironeanu: Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi **XIII**, 1962, fasc. 1, p. 59—64) pentru separarea analitică a unor amestecuri de cationi, prin cromatografia pe hîrtie.

eritromicina palmitat şi eritromicina stearat sau benzoat nu dau coloraţie cu $FeCl_3$. Ascorbatul de eritromicină proaspăt preparat, ca şi acidul ascorbic, dă o coloraţie violacee trecătoare, pe cînd la produsul păstrat timp îndelungat (parţial degradat) această coloraţie violacee este persistentă.

Identificarea lactobionatului de eritromicină cu ajutorul $FeCl_3$ este interferată de prezenţa acidului citric şi a gluconatului de magneziu (care dau aceeaşi coloraţie), însă, în mod obişnuit, aceste produse nu însoţesc, în preparatele comerciale, lactobionatul de eritromicină.

Întrucît există proporţionalitate între intensitatea coloraţiei obţinute şi concentraţie, această reacţie de culoare poate fi folosită pentru dozarea cantitativă a lactobionatului de eritromicină.

Fabrica de antibiotice — Iaşi
Serviciul de cercetări

Lucrarea a intrat în redacţie la 20.II.1963.

R. Vasiliev., J. Fruchter şi M. Jecu: **Dozarea piperidinei în mediu neapos**

Piperidina este un produs folosit ca intermediar în industria de medicamente.

Cercetînd dozarea *p*-toluensulfonaţilor şi a etansulfonaţilor unor baze organice, Gyenes şi László (Magy. Kém. Foly **67**, 1961, p. 166—168) stabilesc pentru piperidină o metodă de titrare în mediu neapos cu acid percloric în dioxan, în prezenţa indicatorului cristal violet.

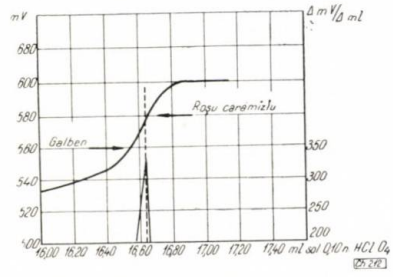


Fig. 1. Titrarea piperidinei cu control potenţiometric.

Cercetările autorilor prezentei lucrări au dus la stabilirea unui procedeu convenabil de dozare a piperidinei în mediu neapos.

Principiul metodei. Metoda stabilită se bazează pe principiul titrărilor în mediu neapos şi foloseşte ca reactiv de titrare o soluţie de acid percloric în dioxan, ca mediu de titrare acidul acetic glacial, iar ca indicator galbenul metanil.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: acid acetic glacial, soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan cu titlul stabilit pe urotropină sau piramidon şi galben metanil 0,10% în metanol. Tehnica de lucru. Se cîntăreşte la balanţa analitică aproximativ 1 g piperidină, se introduce într-un balon cotat de 100 ml şi se aduce la semn cu acid acetic glacial. Se pipetează 20 ml din această soluţie într-un flacon conic şi se titrează cu soluţie de acid percloric 0,10 *n* în prezenţa a 10 picături soluţie de indicator galben metanil, pînă la viraj, de la galben la roşu-cărămiziu.

1 ml soluţie 0,10 *n* acid percloric corespunde la 0,008514 g piperidină. Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 1.

Discutarea şi interpretarea rezultatelor. Pentru verificarea exactităţii metodei stabilite şi a preciziei rezultatelor obţinute, autorii au folosit tehnica potenţiometrică concomitent cu o urmărire vizuală a virajului indicatorului. În acest scop a fost folosit un potenţiometru cu tuburi electronice şi electrozi de platină şi calomel. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 1.

Acest procedeu, folosit de autori în lucrările lor anterioare, permite să se aprecieze exactitatea metodei, care rezultă din

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea faţă de *M*	Observaţii
1	0,2059	99,45	+0,09	$M = 99,36$
2	0,2167	99,49	+0,13	$S_M = \pm 0,03$
3	0,2276	99,35	−0,01	
4	0,1625	99,30	−0,06	$S = \pm 0,15$
5	0,1951	99,20	−0,16	$\alpha = 0,95$
6	0,2167	99,20	−0,16	$t_\alpha = 2,20$
7	0,2709	99,35	−0,01	
8	0,1409	99,32	−0,04	$A = 99,36 \pm 0,066$
9	0,2060	99,50	+0,14	
10	0,1955	99,53	+0,17	
11	0,2273	99,28	−0,08	
12	0,2170	99,40	+0,04	

coincidenţa dintre incrimentul maxim al diferenţialei curbei de titrare potenţiometrică şi intervalul de viraj al indicatorului.

În concluzie, tehnica stabilită este exactă, simplă, iar rezultatele obţinute sînt precise.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

I. Niederkorn şi A. Wohl: **Dozarea triclorsilanului într-o soluţie care nu conţine alţi compuşi cu legături ≡ SiH**

Metoda se bazează pe reacţia:

$$HSiCl_3 + 5NaOH \rightarrow 3NaCl + Na_2SiO_3 + H_2 + 2H_2O.$$

În practică, dozarea s-a realizat în felul următor: s-au confecţionat bule de sticlă, cu pereţi subţiri, cu diametrul de 7—14 mm şi o tijă capilară cu lungimea de circa 8—12 cm. Se încălzeşte uşor bula, pentru dilatarea aerului conţinut, apoi se introduce imediat capătul capilarei în fiola cu soluţie de analizat. Pentru a uşura ridicarea lichidului în bulă, aceasta este răcită din exterior cu eter. După introducerea unei cantităţi convenabile de probă în bulă, se încălzeşte capătul capilarei prin frecare uşoară şi într-o singură direcţie, pentru a îndepărta urmele de lichid; apoi se închide capilara prin topirea rapidă a vîrfului ei la flacăra unui suflător cu aer şi gaz metan.

Din diferenţa dintre greutatea iniţială (goală) şi finală (după umplere şi închidere) a bulei, rezultă cantitatea de probă luată în lucru. Bula închisă se introduce apoi în eprubeta *1*, umplută cu o soluţie de NaOH 10%, a aparatului din figura 1 şi se pune în legătură cu biureta *2*, care conţine ca lichid de închidere tot soluţie de NaOH 10%. Prin manevrări indicate la robinetul biuretei *3*, se aduce nivelul lichidului din biureta gradată *2* pînă la un reper ales arbitrar, dar situat cît mai aproape de robinetul *3*. Trebuie observat ca gazul închis în aparat să aibă aceeaşi presiune ca şi mediul exterior, iar temperatura soluţiilor de NaOH (din eprubetă

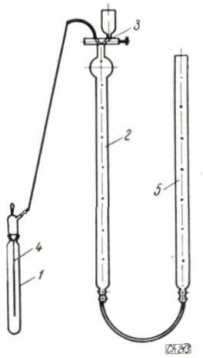


Fig. 1.

şi biuretă) să fie cunoscută şi egală cu a mediului exterior.

După verificarea etanşeităţii întregului sistem, se produce depresiune în biuretă prin coborîrea tubului de nivel *5* şi apoi se sparge bula cu ajutorul tijei *4* (din V2A). Prin agitarea eprubetei se accelerează desăvîrşirea reacţiei. În final, soluţia trebuie să fie clară. După un repaus de circa 10—15 min, în care timp soluţia revine la temperatura camerei (după o reacţie exotermă), se citeşte diferenţa de nivel al lichidului din biuretă faţă de reperul iniţial, aceasta indicînd volumul de H_2 colectat.

Calculul conţinutului procentual de triclorsilan al probei s-a făcut luînd în considerare corecţiile de temperatură şi de presiune*, după următoarele formule:

$$\% \; HSiCl_3 = \frac{603,9}{G} \cdot V_{0,760},$$

în care:

603,9 este un factor care cuprinde volumul molecular al hidrogenului, precum şi corespondenţa dintre H_2 degajat şi $HSiCl_3$;

G — greutatea probei, mg;

$V_{0,760}$ — volumul de H_2 măsurat, redus la condiţii normale:

$$V_{0,760} = V_{H_2} \cdot f \cdot p_r,$$

* Manualul chimistului, vol. 1, p. 19—24.

în care:

V_{H_2} este volumul de H_2 măsurat;

$f = \frac{1}{(1 + \alpha t)760}$ (α fiind coeficientul de dilatare al gazelor între 0 și 32°C; $\alpha = 0{,}00367$; t — temperatura, °C);

$p_r = p_c - \frac{t_c}{8} - p_s$; (p_c fiind presiunea barometrică citită la temperatura t_c, °C; p_s — tensiunea de vapori a soluției deasupra căreia s-a colectat hidrogenul, la temperatura t (a soluției și a camerei).

Menționăm că, la concentrații în triclorsilan de peste 93—95%, rezultatele sînt greu reproductibile. Pentru determinarea conținutului de triclorsilan în amestec cu tetraclorură de siliciu, literatura de specialitate indică metodele refractometrică și densimetrică. Prima metodă are însă dezavantajul că necesită aparatură complicată și scumpă, care poate să se deterioreze din cauza acțiunii agresive a triclorsilanului. Principalul dezavantaj al metodei densimetrice constă în faptul că prezintă erori din cauza acidului clorhidric dizolvat în triclorsilan.

R. Vasiliev, J. Fruchter și M. Jecu: **Dozarea ciclohexilaminei în mediu neapos**

Ciclohexilamina este folosită în industria de medicamente ca intermediar la prepararea cicloralului.

În anul 1961, Gyenes și László (Magy. Kém. Foly **67**, 1961, p. 166—168), studiind dozarea *p*-toluensulfonaților și a etansulfonaților unor baze organice, stabilesc un procedeu de titrare a ciclohexilaminei cu acid percloric în dioxan, în prezența indicatorului cristal violet.

Obiectul prezentei lucrări îl formează cercetările autorilor făcute cu scopul de a stabili un procedeu convenabil pentru titrarea ciclohexilaminei în mediu neapos.

Principiul metodei. Cercetările autorilor au arătat că ciclohexilamina poate fi titrată în bune condiții în mediu de cloroform, folosind ca reactiv de titrare o soluție de acid percloric în dioxan și ca indicator albastru de timol.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: soluție 0,10 *n* de acid percloric în dioxan cu factor stabilit pe urotropină sau piramidon (se verifică periodic), cloroform și soluție de indicator albastru de timol 0,10% în metanol.

Tehnica de lucru. Se cîntărește la balanța analitică 1 g ciclohexilamină (cu ajutorul unei pipete Lunge Rey), se introduce într-un balon cotat de 100 ml în care s-au pus 20—30 ml cloroform, se agită și se completează la semn cu cloroform. Se recomandă să se lucreze rapid, pentru a evita pierderile.

Cu ajutorul unei pipete cotate se ia o cotă-parte de 20 ml din soluția astfel preparată și se aduce într-un flacon de titrare. Se adaugă cinci picături din soluția de indicator albastru de timol și se titrează cu soluția de acid percloric pînă la virajul indicatorului de la galben la violet.

1 ml soluție 0,10 *n* de acid percloric în dioxan corespunde la 0,009907 g ciclohexilamină.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea față de M	Observații
1	0,1609	99,60	−0,18	M = 99,78
2	0,1716	99,85	+0,07	$S_M = \pm 0{,}038$
3	0,1824	99,80	+0,02	
4	0,2146	99,90	+0,12	S = ± 0,13
5	0,2682	99,93	+0,15	α = 0,95
6	0,1612	99,56	−0,22	
7	0,1719	99,56	−0,22	t_α = 2,20
8	0,2142	99,81	+0,03	A = 99,78 ± 0,084
9	0,2685	99,90	+0,12	
10	0,2360	99,83	+0,05	
11	0,2467	99,78	0,00	
12	0,2575	99,85	+0,07	

Pentru verificarea exactității metodei stabilite și a preciziei rezultatelor obținute, autorii au folosit tehnica de dozare potențiometrică, cu o concomitentă urmărire vizuală a virajului indicatorului. În acest scop a fost întrebuințat un potențiometru cu tuburi electronice și electrozi de platină și calomel. Pe baza datelor obținute au fost trasate curbele din figura 1.

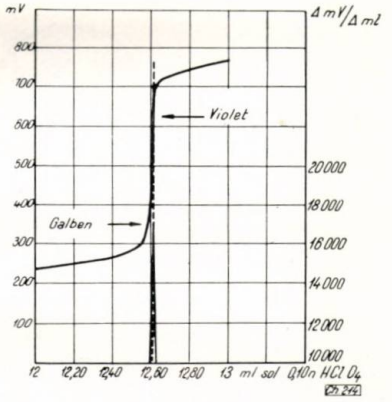


Fig. 1. Titrarea ciclohexilaminei cu control potențiometric.

Acest procedeu, folosit de autori în lucrările lor anterioare, permite să se aprecieze exactitatea metodei care rezultă din coincidența dintre incrimentul maxim de potențial al diferențialei curbei de titrare potențiometrice și intervalul de viraj al indicatorului.

În concluzie, tehnica stabilită este exactă, rapidă, și rezultatele obținute sînt precise; reactivii folosiți sînt dintre cei mai uzuali.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

Mărci de fabrică și de comerț romînești înregistrate internațional la Geneva

Valabile fiecare în majoritatea țărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA « T », cu emblemă, înregistrată internațional sub **nr. 241802.**
Titular: **fabrica de medicamente « TERAPIA »— Cluj.**

Mărfurile protejate: antibiotice, vitamine și produse de sinteză, medicamente umane și veterinare sub formă de fiole, drajeuri, comprimate, prafuri, soluții de ceară și unguenți.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 9402/1960.

MARCA « COLOR », cu emblemă, înregistrată internațional sub **nr. 255705/1962.**
Titular: **« COLOR », Fabrică de lacuri, vopsele și produse chimice — București.**

Mărfurile protejate: lacuri, vopsele, rășini sintetice, emailuri, chituri, grunduri, clei pe bază de nitroceluloză.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 13280/1961.

MARCA « TREPANIN F. », înregistrată internațional sub **nr. 258684/1962.**
Titular: **« COLOR », fabrică de lacuri și vopsele, București.**

TREPANIN F

Mărfurile protejate: rășini.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 258684/1962.

MARCA « TERAN », înregistrată internațional sub **nr. 230897/1960.**
Titular: **fabrica de medicamente « TERAPIA »— Cluj.**

TERAN

Mărfurile protejate: antibiotice, vitamine și produse de sinteză, medicamente umane și veterinare sub formă de fiole, drajeuri, comprimate prafuri, soluții de ceară și unguenți.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 10603/1959.

MARCA « ROMALCHID », înregistrată internațional sub **nr. 258681/1962.**
Titular: **« COLOR », fabrică de lacuri și vopsele, București.**

ROMALCHID

Mărfurile protejate: rășini.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 4533/1962.

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete și invenții pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerț a R.P.R.

În Revista de Chimie nr. 1/1963. p. 27. rubrica « Mărci de fabrică și de comerț romînești înregistrate internațional la Geneva » a apărut în mod eronat o mențiune referitoare la marca « Rolan » (fibre sintetice).

Standarde

STAS 6555-62 « Fenol tehnic de sinteză »

Standardul se referă la fenolul tehnic obținut prin sinteză și cuprinde patru calități diferențiate prin punctul de congelare.

Proprietățile fizico-chimice sînt:

Calitate	extra	I	II	III
Aspect și culoare	masă cristalină incoloră		masă cristalină incoloră pînă la roz sau slab gălbui	masă cristalină roz-gălbuie
Miros	caracteristic			
Punct de congelare, °C minimum	40,2	40	39,5	38
Solubilitate în apă	totală fără opalescență			soluție slab opalescentă
Substanțe nevolatile, % maximum	0,02	0,02	0,03	0,04
Conținut în sulf, % maximum	0,002	0,004	—	—
Conținut în apă, % maximum	0,1	0,1	—	—
Aciditate minerală	lipsă			

În standard nu este înscris conținutul de fenol, deoarece calitatea produsului este caracterizată în suficientă măsură prin punctul de congelare.

Se prevede însă, ca observație, că aceasta este garantată de către producător și determinată numai în caz de litigiu.

Pentru a satisface cerințele industriei de fibre sintetice, în standard se precizează că pentru fabricarea acestora se va livra calitatea extra.

Verificarea calității fenolului se face pe loturi, mărimea unui lot fiind de maximum 15 000 kg sau aceea corespunzătoare capacității unei cisterne. Probele elementare pentru analiză se iau din cisterne sau butoaie, înainte ca produsul să se solidifice, din cele trei straturi (suprafață, mijloc și fundul vasului), cu ajutorul unei sonde de sticlă. Dacă produsul este solidificat, probele se iau cu o sondă metalică neoxidabilă, după ce s-a îndepărtat un strat superficial de material.

Menținerea calității produsului, și în special a culorii, este determinată de modul cum se face ambalarea produsului.

Pentru aceasta, la capitolul « Ambalare și marcare », standardul prevede ca produsul să se ambaleze în cisterne sau în butoaie metalice inoxidabile de 100—200 l sau din alte materiale corespunzătoare, care să asigure menținerea calității produsului. Pentru a se asigura o descărcare corespunzătoare a fenolului, se prevede ca cisternele să fie prevăzute cu serpentină. Deoarece fenolul are acțiuni vătămătoare asupra organismului omului, se prevede ca ambalajele să fie prevăzute cu semnul avertizor din STAS 5055-55.

Standardul intră în vigoare la 1.07.1963.

STAS 6552-62 « Metanol de sinteză »

Standardul stabilește următoarele proprietăți fizico-chimice:

Aspect	lichid limpede, incolor
Miros	caracteristic
Miscibilitate cu apă distilată	în orice proporție, fără opalescență
Densitate relativă (d_{20}^{20})	0,791—0,792
Distilă între 64,2—65,2°C, % vol minimum	99,9
Acetonă, % maximum	0,003
Carbonil de fier, mg/l maximum	0,02
Indice de aciditate, mg KOH/g produs	0,02
Reziduu la evaporare, g/100 ml produs maximum	0,001
Substanțe reducătoare	produsul să aibă aceeași culoare cu o probă-martor prin tratare cu permanganat de potasiu
Alte substanțe organice	produsul să aibă aceeași culoare prin tratare cu acid sulfuric concentrat sau cu bicromat de potasiu (soluția conține 0,1 g bicromat dizolvat în 100 ml acid sulfuric 5%).

Standardul prevede metodele de analiză pentru stabilirea proprietăților fizico-chimice necesare.

În standard se prevede că indicele de aciditate este garantat de către producător și determinat numai la cerere. În mod curent, însă, se verifică neutralitatea produsului cu ajutorul hîrtiei neutre de turnesol sau cu *p*-nitrofenol.

Standardul cuprinde reguli pentru verificarea calității, precum și metodele de analiză.

Avînd în vedere faptul că metanolul este un produs toxic inflamabil, în standard se prevede ca manipularea lui să se facă respectîndu-se instrucțiunile de securitate a muncii referitoare la această categorie de produse.

De asemenea sînt prevăzute și alte reguli pentru manipularea și transportul produsului.

Standardul intră în vigoare la 1.05.1963.

PROTECȚIA muncii

Unele măsuri de protecție la fabricarea compușilor organosilicici

La fabricarea alchil și arilclorsilanilor principala noxă o constituie impurificarea aerului încăperilor de lucru cu vaporii acestor produse, precum și cu produsele lor de hidroliză. Toate aceste produse provoacă iritații ale căilor respiratorii superioare, tulburări funcționale ale sistemului nervos, precum și modificări ale sistemului cardiovascular.

În fabricarea fenilclorsilanului, aliajul de siliciu și cupru măcinat la dimensiuni între 50 și 500 μ este introdus în reactoare cu pat fluidizat, în care după ridicarea temperaturii se introduc clorbenzen în stare de vapori și acid clorhidric. În urma reacției rezultă un amestec de fenilclorsilani (feniltriclorsilan, difenildiclorsilan, tetraclorură de siliciu etc.) care este trecut la rectificare și separat pe fracțiuni. În mod similar decurge și prepararea metil și etilclorsilanilor folosind reactanții corespunzători (clorură de metil, respectiv clorură de etil). Introducerea acestor reactanți în reactor poate provoca formarea de aerosoli în încăperile de lucru.

Lucrările efectuate de cercetătorii sovietici pentru stabilirea măsurilor de protecția muncii în instalațiile de fabricare a alchil și arilclorsilanilor au dus la concluzia că, în secția de măcinare a aliajului de cupru-siliciu, concentrația în pulberi a aerului la locurile de muncă poate atinge 20 mg/m³, deși concentrația maximă admisă este de 4 mg/m³. Concentrații mărite s-au putut depista atît la funcționarea agregatelor de măcinare cît și la operațiile de manipulare a aliajului măcinat. Pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă în secția de măcinare, s-au înlocuit agregatele existente (dezintegrator, site vibratoare) cu mori cu bile, închise ermetic, înzestrate cu site, iar concasorul a fost prevăzut cu o hotă cu ventilație locală. Aceste măsuri au permis reducerea concentrațiilor de aerosoli la locurile de muncă pînă la 1—2 mg/m³. Pentru încărcarea și descărcarea reactoarelor, cu evitarea totală a degajării de pulbere de siliciu, s-a recomandat folosirea unor instalații pneumatice etanșe.

La funcționarea reactoarelor și a instalațiilor de rectificare, concentrațiile de vapori de metil, etil și fenilclorsilan au atins 0,012 mg/l, față de 0,001 mg/l cît este concentrația-limită admisă. Mărirea concentrației acestor substanțe în aerul încăperilor de producție are loc în mod neuniform, în funcție de operațiile executate. În cazul fabricării metilclorsilanului, o importanță mare în impurificarea aerului o are clorura de metil, a cărei concentrație a atins 0,01—0,06 mg/l. Clorbenzenul folosit la sinteza fenilclorsilanului s-a găsit în atmosfera zonei de lucru numai în probe izolate. Pentru a evita inhalarea acestor substanțe toxice ce se răspîndesc în atmosfera zonei de lucru, s-au luat următoarele măsuri:

— la operațiile principale, ca: descărcarea reactoarelor, introducerea materiilor prime și prelevarea probelor, care ocupă între 2 și 15% din timpul de lucru al unui schimb, muncitorii trebuie să poarte măști de protecție;

— supravegherea desfășurării reacțiilor și a rectificării produselor rezultate din reacție se face de la distanță, cu ajutorul aparatelor de măsură și control, dintr-o încăpere complet izolată de restul instalațiilor;

— s-au redus la minimum posibil operațiile de manipulare a reactanților și a produselor finite, îmbunătățindu-se în paralel gradul de etanșeitate al instalațiilor, astfel încît produsele nocive în atmosfera zonei de lucru au scăzut mult sub limita admisă.

Brevete

Brevet R.P.R. nr. 41629

Procedeu și aparat de nitrare a compușilor organici în fază gazoasă

Brevetul R.P.R. nr. 41629 (autori: I. Drimuș, C. Matasă și M. Klang) se referă la un procedeu și un aparat pentru obținerea nitroderivaților unor substanțe organice prin nitrarea în fază gazoasă, în prezența unei dispersii de săruri topite.

Spre deosebire de nitrarea în fază lichidă, nitrarea în fază gazoasă datează de mai puțin de treizeci de ani. Acest fapt se datorește dificultăților tehnologice pe care le prezintă acest proces de valorificare superioară a hidrocarburilor.

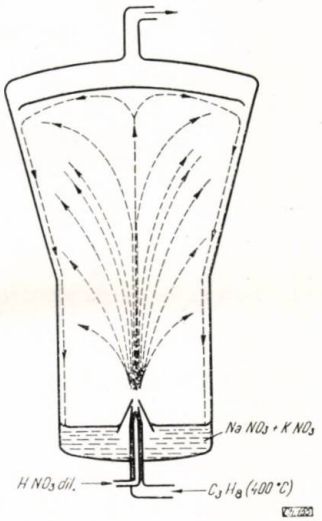
Procedeele de nitrare în fază gazoasă urmăresc realizarea simultană a unui control eficace și a eliminării aproape complete a reacției de oxidare, care apare ca reacție secundară, catalizată în mare măsură de metalul din care sînt construiți pereții reactorilor industriali.

Prin procedeul și aparatul descrise în brevetul respectiv se realizează cerințele menționate cu privire la obținerea conversiei azotului cu rezultate superioare celor cunoscute.

Conform procedeului, acidul azotic lichid și compusul organic de nitrat preîncălzit reacționează la partea inferioară a reactorului cu sărurile topite, pe care le antrenează printr-un ajutaj, realizînd o dispersie de săruri topite în spațiul de reacție.

Temperatura de lucru este de circa 400°C, presiunea este cea atmosferică; raportul molar dintre hidrocarbură și acidul azotic poate varia între 2:1 și 10:1, la un timp de contact de aproximativ o secundă.

Reactorul de formă tronconică este prevăzut la partea superioară cu un dispozitiv de separare menținut la temperatura reacției, care separă sărurile topite de amestecul gazos și le îndreaptă spre pereții reactorului; pe acesta ele formează o peliculă continuă, care micșorează coroziunea și evită contactul dintre reactanți și metalul din care este construit reactorul. Gazele de reacție, eliberate de săruri, sînt răcite și prelucrate în condițiile obișnuite.



Dispersia de săruri este constituită din săruri minerale, de preferință azotați alcalini.

Efectul dispersiei este multiplu: realizează o omogenizare a temperaturii în spațiul de reacție, asemănătoare stratului fluidizat, are rolul de perete, oprind în mare măsură reacțiile în lanț (deci oxidarea), permițînd în bune condiții reacțiile care decurg prin radicali liberi (nitrarea). Acest din urmă efect este deosebit de important pentru conducerea nepericuloasă a procesului, pentru care se iau în general precauții deosebite, reacția avînd tendința de a se ambala.

Procedeul și aparatul descrise mai prezintă și următoarele avantaje: reactoarele folosite sînt simple și cu o productivitate mărită, pierderile în azotat sînt reduse la minimum; nu este necesară protejarea pereților reactoarelor cu un material special.

Documentare

Anorganică

Depunerea electrolitică a metalelor topite din băi de glicerină

A fost descoperit un nou procedeu de depunere electrolitică a metalelor topite din băi de glicerină. Procedeul poate fi utilizat pentru depunerea electrolitică a metalelor, avînd punctul de topire pînă la 270°C. În felul acesta au fost obţinute depuneri de In, Sn, precum şi ale unei serii întregi de aliaje: In-Cd-Ge, Tl-Cd, Cd-Zn, In-Sn-Ga, Sn-Ga, Sn-Ga-Zn-Cd, Bi-Cd, In-As, In-Sb etc. Depunerea are loc la densităţi de curent de ordinul 20—50 A/cm², decurge rapid şi duce la obţinerea unor depuneri de bună calitate.

05—1—029

Existenţa şi obţinerea B_6O solid

Suboxidul de bor, B_6O, a fost obţinut în stare pură sub formă de pulbere cristalină fină şi de masă topită. B_6O a fost obţinut prin reacţia dintre B_2O_3 şi B în atmosferă inertă. Produsul se descompune la 1 750°C. Importanţa tehnică a descoperirii constă în faptul că B_6O are o duritate mai ridicată decît carbura de bor, fiind întrecut prin duritate numai de diamant şi borazon.

05—1—030

Metodă rapidă pentru determinarea conţinutului de umiditate a corpurilor pulverulente

A fost construită o aparatură simplă care permite determinarea rapidă a umidităţii în condiţii industriale. Construcţia aparaturii asigură amestecarea permanentă a materialului supus uscării cu mediul de uscare, precum şi posibilitatea reglării caracteristicilor gazului ce serveşte drept mediu de uscare (temperatură, umiditate şi viteză de circulaţie). Aparatul poate fi folosit cu succes în cazul determinării umidităţii îngrăşămintelor minerale, precum şi pentru o serie de cazuri speciale (uscarea substanţelor uşor volatile, a unor substanţe organice etc.).

05—1—031

Bentonita — o materie primă industrială valoroasă

Bentonitele, de origine vulcanică, prin compoziţia lor chimică sînt silicaţi ce conţin Al, Fe, Mg, Ca şi metale alcaline. Ele posedă o mare capacitate de absorbţie; în amestec cu apa formează suspensii stabile. Utilizarea cea mai obişnuită a bentonitelor este cea de pămînt decolorant. Tratarea bentonitelor cu soluţii de HCl sau H_2SO_4, timp de 2—10 ore, ridică puterea lor de absorbţie, făcîndu-le utilizabile în condiţii bune pentru decolorarea produselor petroliere, a uleiurilor alimentare, glicerinei, zahărului etc. După utilizare, bentonitele se pot regenera, prin aceasta micşorîndu-se puţin capacitatea lor de absorbţie.

05—1—032

Un nou procedeu de obţinere a apei grele prin schimb de izotopi

Noul procedeu de preparare a apei grele se bazează pe schimbul izotopic dintre amoniac şi hidrogen, conţinuţi în gazul de sinteză, conform reacţiei:

$$NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2,$$

îmbogăţind amoniacul în deuteriu. Această reacţie este catalizată de prezenţa amidurii de potasiu, dizolvate în amoniac lichid.

Lucrările au arătat că pentru obţinerea unor cantităţi de apă grea de ordinul a 20 t/an, procedeul studiat bazat pe schimb izotopic prezintă avantaje faţă de procedeele folosite pînă în prezent.

05—1—033

Îngrăşăminte în suspensie

Sînt cunoscute avantajele prezentate de îngrăşămintele lichide din punctul de vedere al economicităţii şi al posibilităţilor de aplicare; principalul lor dezavantaj îl constituie conţinutul scăzut în agentul activ, de ordinul a 27%. Pentru a mări concentraţia agentului activ, a fost elaborat un nou tip de îngrăşăminte lichide, în compoziţia cărora intră circa 1% argile speciale. Se obţin suspensii care pot conţine pînă la 38—40% agent activ. Suspensia obţinută este suficient de fină, pentru a se putea scurge prin deschideri mici.

05—1—034

Fosfatul de zirconiu — schimbător de ioni la temperatură înaltă

Fosfatul de zirconiu s-a dovedit a fi un schimbător de ioni anorganic foarte interesant, prin faptul că este foarte stabil la doze mari de radiaţii ionizante şi la temperaturi mari. Astfel el poate folosi la:

— separarea chimică şi purificarea elementelor radioactive în cîmpuri de radiaţii intense;

— cataliza prin schimbători de ioni a reacţiilor la temperaturi înalte;

— tratarea apei la temperatură înaltă pentru îndepărtarea produşilor de coroziune şi a altor impurităţi.

Într-o serie de operaţii de interschimb ionic, efectuate la temperaturi cuprinse între 180 şi 300°C, a fost studiat efectul temperaturii, *p*H-ului, vitezei de trecere şi mărimii particulelor schimbătorului.

05—1—035

Transformarea directă a grafitului în diamant

Transformarea grafitului în diamant, care pînă în prezent era posibilă numai în prezenţa catalizatorilor, a putut fi realizată şi în lipsa acestora. În acest scop, s-a utilizat o aparatură rezistentă la presiuni de peste 200 000 at şi la temperaturi peste 4 500°C. Cu ajutorul acestei aparaturi este posibilă şi determinarea punctului triplu al carbonului. Din raportul temperaturilor corespunzătoare punctului triplu al grafitului şi al diamantului se poate calcula apoi punctul de topire al grafitului. Spre deosebire de procedeul în care presiunea şi temperatura necesare se ating prin explozia trinitrotoluenului, în procedeul de faţă nu se folosesc explozivi.

05—1—036

Un nou aliaj universal

S-a obţinut un nou aliaj de nichel şi de titan, numit «Nitinol», care are toate calităţile aliajelor nemagnetice de lungă durată, cu posibilităţi de a fi întrebuinţat în construcţia navelor teleghidate şi a navelor interspaţiale. În afară de aceasta, printr-un tratament termic, poate căpăta duritatea oţelului întrebuinţat la fabricarea sculelor.

05—1—037

Fluorurarea xenonului

Recent, a fost pusă în evidenţă posibilitatea reacţiei dintre xenon şi fluor. Introducînd un amestec de xenon şi fluor în raportul 1:2 într-un dispozitiv de cuarţ răcit şi supunînd amestecul unor descărcări electrice, s-a observat o scădere de presiune. Totodată s-au separat cristale incolore de XeF_2 cu miros neplăcut de mucegai, care, prin ridicarea temperaturii, au suferit o disproporţionare după următoarea reacţie probabilă:

$$2XeF_2 \rightarrow XeF_4 + Xe$$

05—1—038

Organică

Separarea alcanilor şi alchenelor cu ajutorul clorurii cuproase pe suport

S-a examinat posibilitatea de separare a unui amestec de 1-penten şi *n*-pentan, cu ajutorul clorurii cuproase, pe diverşi suporţi, ca de exemplu gel de silice, alumină, celit şi cărbune activat.

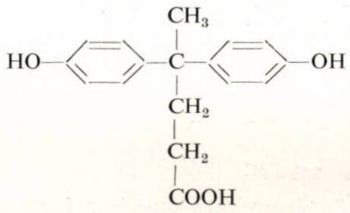
O separare bună se poate realiza chiar la temperatura camerei și la presiune atmosferică, în cazul cînd clorura cuproasă este foarte fin divizată. Este de remarcat că cărbunele activat nu dă rezultate satisfăcătoare, probabil deoarece clorura cuproasă formează compuși complecși cu acesta. Formarea complexului clorurii cuproase cu pentenul este favorizată prin micșorarea temperaturii.

Separarea amestecului a fost efectuată într-o coloană umplută cu clorură cuproasă pe suport.

05—2—024

Un nou produs intermediar organic

Noul compus, denumit acid difenolic, avînd formula structurală:



se obține prin condensarea fenolului cu acid levulinic în mediu de acid clorhidric, în prezența unui catalizator.

Acidul difenolic este recomandat pentru fabricarea poliamidelor, care se întrebuințează la prepararea cernelurilor flexografice pentru foliile de polietilenă și de celofan.

05—2—025

Procedeu radiochimic pentru obținerea bromurii de etilenă

S-a construit o instalație pentru obținerea directă a bromurii de etilenă din etenă și acid bromhidric, folosind drept catalizator razele γ emise de o sursă puternică de ^{60}Co. Se realizează randamente aproape cantitative, și bromura de etilenă obținută este suficient de pură pentru orice utilizare.

Vasul de reacție în care este montată sursa de radiație este așezat subteran, din motive de protecția muncii, și este acoperit cu o placă de oțel de 450 mm grosime. Reacția are loc la temperatura ambiantă.

05—2—026

Reacții noi pentru obținerea compușilor organofosforici

Fosforul alb reacționează cu un compus alchenic electronegativ în prezența hidroxidului de potasiu și se formează un fosfinoxid terțiar, pe lîngă hipofosfit și fosfit de sodiu:

$$P_4 + 2KOH + 4H_2O + 9CH_2 = CH—R \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3(R—CH—CH_2)_3P = O + K_2HPO_3.$$

Drept compuși alchenici se pot folosi, de exemplu, nitrilacrilii, acrilamida etc.

Compușii organici ai metalelor alcaline, ca, de exemplu, fenillitiu, formează cu fosforul alb o organofosfură complexă, care, la hidroliză, dă fenilfosfina:

$$P_4 + C_6H_5\ Li \longrightarrow C_6H_5PH_2.$$

Prin tratarea organofosfurii complexe cu o halogenură de alchil, ca de exemplu bromura de butil, se formează fenildialchilfosfina, pe lîngă difenilalchilfosfină:

$$C_6H_5—P—(C_4H_9)_2 \text{ și } (C_6H_5)_2\ P—C_4H_9.$$

Compușii organomagnezieni reacționează de asemenea cu fosforul alb prin formarea unor compuși care dau la hidroliză fosfine primare. În prezența bromurii de butil, bromura de butilmagneziu dă însă tetrabutil-ciclotetrafosfină:

$$2C_4H_9MgBr + P_4 + 2C_4H_9Br \longrightarrow H_9C_4—P—P—C_4H_9$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H_9C_4—P—P—C_4H_9$$

05—2—027

Macromolecule

Obținerea dimetiltereftalatului din *p*-xilen într-o singură etapă

Un amestec format din aer și vapori de metanol reacționează la circa 200°C, la o presiune de 10—15 at, într-o autoclavă din oțel inoxidabil, cu *p*-xilen, folosind drept catalizator o sare de cobalt. În aceste condiții, metanolul este suficient de stabil față de oxigen și se obține dimetiltereftalat cu un randament de 95%, calculat față de *p*-xilen, și de 60—70%, calculat față de metanol.

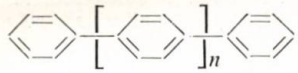
Ca produse secundare se formează formaldehidă, acid formic, oxid de carbon, formiat de metil etc.

Noul procedeu poate fi aplicat atît în funcționare discontinuă cît și continuă și prezintă avantaje evidente față de procedeele cunoscute pînă în prezent, care lucrează în mai multe etape.

05—4—019

Polimerizarea benzenului

Benzenul poate fi polimerizat în *p*-polifenil:



în condiții blînde. Polimerizarea are loc în prezența unui catalizator (ca de exemplu clorura de aluminiu), a apei și a unui agent de oxidare (de exemplu clorura cuproasă).

p-polifenilul se prezintă sub formă de substanță brună, insolubilă în dizolvanți. El este stabil pînă la circa 525°C și dă produse de degradare volatile la 750—800°C.

Reacția de polimerizare nu are loc în absența unui catalizator sau a apei. Apa are rolul de cocatalizator. Dacă se utilizează clorură ferică, aceasta are rolul de catalizator și de agent de oxidare.

Pe baza analizei röntgenografice, chimice și cu raze infraroșii a produselor de piroliză și de oxidare, s-a putut stabili că polimerul benzenului are aproape exclusiv configurația para.

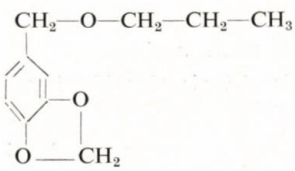
Se crede că *p*-polifenilul va putea fi folosit, între altele, ca moderator pentru reactoare nucleare.

05—4—020

Agrochimie

Compuși sinergetici pentru piretrină și aletrină

În ultimul timp se utilizează pe scară foarte largă, drept compus sinergetic pentru insecticidele piretrină și aletrină, eterul propilpiperonilic:



În același scop se folosește eterul octaclordipropilic, cunoscut sub denumirea «S 421».

Cel mai larg domeniu de utilizare pentru acești compuși sinergetici îl reprezintă aerosolii care conțin, ca substanțe active, insecticidele citate. Experimental s-a constatat că se obțin rezultate foarte bune dacă se introduc în aerosol 0,3% aletrină și 1,5% eter propilpiperonilic.

05—7—014

Analitică

Determinarea titrimetrică rapidă și precisă a ionilor PO_4^{3-} cu azotat de bismut

Pentru efectuarea determinării se dizolvă în apă circa 0,05 g fosfat, se diluează la o concentrație de 0,1 *M* și se pipetează 5 ml din soluția obținută într-un vas Erlenmeyer, cu dop rodat. Se adaugă 4 ml alcool etilic, un volum egal de cloroform și se titrează sub agitare energică, pînă la virarea culorii fazei apoase din verde în roșu. Drept indicator se folosește un amestec preparat din volume egale de xilenoloranj 1% și albastru

de metiltimol 1% (soluţii apoase), la care s-au adăugat două picături de albastru de metilen 0,1% (soluţie alcoolică 60%).

Pentru a cunoaşte volumul aproximativ de soluţie de azotat de bismut, care se consumă la titrare, este indicat să se facă o încercare preliminară fără cloroform. În modul acesta titrarea se poate efectua rapid, adăugînd soluţia de titrare în două pînă la trei tranşe.

Soluţia de azotat de bismut 0,1 *M* se obţine dizolvînd 28,7 g azotat de bismut în 200 ml acid azotic 34% şi diluînd apoi cu apă pînă la 1 l. Factorul soluţiei se determină complexometric.

05—3—014

Identificarea ionilor ferici cu ajutorul 4,4-dicarboxidiciclohexilaminei

Reactivul se prepară cu un randament de 5%, după metoda lui Ferber şi Brueckner (p.t. 188—190°C).

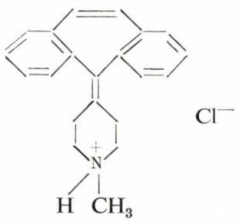
O soluţie de 0,5 g amină în 20 ml alcool absolut dă cu o soluţie de clorură ferică 0,0037—0,037 *M* o coloraţie roşie, care durează 2—8 zile. Este posibil să se deceleze prezenţa a 0,206 mg Fe/ml. Operaţia trebuie efectuată la un *p*H cuprins între 1 şi 3 şi în absenţa cationilor care au proprietatea de a precipita clorul.

05—3—015

Biochimie

Un nou medicament antihistaminic

A fost sintetizat un nou compus antihistaminic, care are concomitent şi o activitate contra serotoninei. Noul compus, denumit clorhidrat de ciproheptadină, este 1-metil-4-[5-dibenzo-(*a*, *e*)-cicloheptatrieniliden]-piperidina, sub formă de clorhidrat:



Se pare că acest compus este cel mai puternic antagonist al histaminei şi al serotoninei cunoscut pînă în prezent. Noul medicament se recomandă la tratamentul afecţiunilor de piele, ca de exemplu prurita, urticaria, neurodermatita etc.

05—5—021

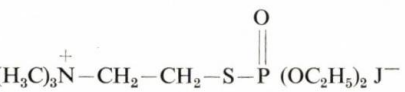
Un nou medicament contra tusei

Antipodul optic levogir al acidului α-1,4-dimetilamino-1,2-difenil-3-metil-2-propoxibutan-2-naftalin-sulfonic are numai o acţiune contra tusei, spre deosebire de antipodul optic dextrogir, care este un medicament analgetic. Medicamentul contra tusei, denumit Novrad, se administrează fără nici un adaos de alcaloizi şi nu are alte efecte secundare.

05—5—022

Un nou compus pentru tratamentul glaucomului

Iodura de dietoxifosfiniltiocolină:



se prezintă sub formă de praf alb cristalin. Ea acţionează ca anticolesterinază şi inhibă degradarea acetilcolinei, puse în libertate de nervi. Se administrează în cazurile de glaucom.

05—5—023

O nouă penicilină sintetică

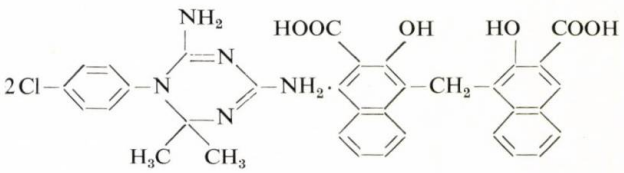
Acidul [6-(2-etoxi-1-naftamido)]-penicilanic este o nouă penicilină sintetică, eficientă contra streptococilor, pneumococilor şi stafilococilor rezistenţi la penicilina G. Noul compus, denumit Nafcilin-sodiu, nu este distrus de penicilinaza bacteriană.

05—5—024

Un nou medicament contra malariei

Se ştie că medicamentul contra malariei, cunoscut sub denumirea de paludrină sau biguanidină, se transformă în organism într-un derivat dihidro-*s*-triazinic, care este de fapt compusul eficient contra malariei. Administrarea directă a dihidro-triazinei nu a dat rezultate pozitive din cauza eliminării prea rapide a acesteia din organism.

Noul medicament, sarea 4,6-diamino-1-(*p*-fenil)-1,2-dimetil-*s*-triazinei cu acidul pamoic:



are o solubilitate de numai 0,003% în apă şi apără organismul de malarie timp de circa şase luni, după o singură injecţie intramusculară. Încercările clinice au arătat că noul medicament nu nu este nici toxic, nici iritant.

05—5—025

Un nou compus antibiotic

Din culturile ciupercii cefalosporin a fost obţinut un nou compus antibiotic, şi anume sarea sodică a acidului 7-(tiofen-2-acetamido)-cefalosporanic. Aceasta rezistă la penicilinază şi este eficientă atît contra microorganismelor gram-pozitive cît şi contra celor gram-negative.

05—5—026

Diverse

Filme de siliconi aplicate pe sticlă

S-a studiat influenţa diferiţilor constituenţi chimici ai siliconilor din comerţ asupra proprietăţilor tehnologice ale recipienţilor de sticlă.

Rezistenţa la spargere a vaselor de sticlă se măreşte cu 10%, şi chiar mai mult, prin prezenţa unui film protector de siliconi. Rezistenţa la şocuri a geamurilor este, de asemenea, mărită, şi frecvenţa spargerilor este redusă cu 50%. Prezenţa filmelor de siliconi nu ameliorează însă rezistenţa sticlei la acţiunea soluţiilor de acid fluorhidric.

05—6—006

Produşi pentru conservarea emulsiilor neionice

S-au fabricat doi noi agenţi de conservare constituiţi dintr-un amestec de esteri ai acidului sorbic şi din alţi produşi de conservare şi care s-au dovedit foarte eficace pentru protecţia emulsiilor neionice, utilizate, de exemplu, în fabricarea produselor cosmetice. Aceşti agenţi prezintă avantajul că nu sînt inactivaţi în amestecurile care conţin emulsii neionice, cum sînt compuşii fenolici de tipul esterului acidului *p*-oxibenzoic.

05—6—007

Vîrsta sedimentelor marine

Recent a fost iniţiată o metodă interesantă pentru a fixa vîrsta sedimentelor marine ce pot avea o vechime de un milion şi chiar 1,5 mil. ani. Această metodă se referă la dezechilibrul dintre ^{234}U şi ^{238}U. De obicei există un raport fix între ^{234}U şi ^{238}U în minerale şi roci. Totuşi, s-a descoperit că în oceane carbonaţii de calciu de formaţie recentă conţin un exces de ^{234}U în cantitate de 15%. Unele probe de coral fosil din Pacific au raportul $^{234}U/^{238}U$ în descreştere direct proporţională cu adîncimea, pornind de la excesul de 15% de ^{234}U din probele de suprafaţă şi coborînd pînă la echilibrul radioactiv al unor probe cunoscute din miocen. Astfel, vîrsta sedimentelor marine poate fi calculată măsurîndu-se raportul $^{234}U/^{238}U$ şi avînd în vedere excesul de 15% de la suprafaţă şi timpul de înjumătăţire al ^{234}U (248 000 ani).

05—6—008

Un nou denaturant pentru alcool etilic

Metiletilcetona este foarte adecvată să înlocuiască bazele piridinice sau alcoolul metilic pentru denaturarea alcoolului etilic, folosit în industrie.

Alcoolul etilic denaturat cu metiletilcetonă rămîne neschimbat şi complet denaturat şi după o distilare.

05—6—009

Informaţii economice

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

În cursul anului 1962 institutele de chimie ale Academiei de Ştiinţă a U.R.S.S. şi-au concentrat eforturile pentru soluţionarea unor probleme de sinteză chimică, aplicînd pe scară largă metodele fizice de structură a materiei. Această colaborare între fizică şi chimie s-a dovedit a fi foarte fecundă. Astfel, în cursul anului trecut a fost pusă în funcţiune o instalaţie industrială experimentală pentru obţinerea formaldehidei din gaze naturale. Tot în aceeaşi perioadă s-au terminat construcţia şi montajul unei instalaţii industriale experimentale pentru fabricarea acidului acetic pornind de la butan. De asemenea, s-a pus la punct producţia de alcooli graşi pornind de la parafină şi transformarea acestora în detergenţi. Tot în cursul anului 1962 s-a pus în funcţiune o instalaţie pentru obţinerea polipropilenei printr-o metodă cu totul nouă adaptată pentru producţia industrială. S-a pus la punct metoda de obţinere a unor noi produse silico-organice care servesc la fabricarea materialelor plastice, răşinilor sintetice, lacurilor, izolanţilor electrici şi a unor materiale rezistente timp îndelungat la temperaturi înalte.

De un mare interes practic este crearea unei noi clase de materiale cristaline din sticlă cu bune rezistenţe mecanice şi termice. S-a pus la punct o tehnologie foarte simplă de obţinere a acestor materiale pornind de la materii prime foarte ieftine şi care se găsesc în cantităţi aproape inepuizabile.

Un mare succes s-a obţinut în realizarea căptuşelilor minerale refractare, confecţionate în special din silicaţi care înlocuiesc oţelurile aliate, precum şi metalele greu fuzibile, dar uşor oxidabile.

S-au intensificat cercetările axate pe dezvoltarea agriculturii. În acest sens, în institutele Academiei de Ştiinţă a U.R.S.S. s-au cercetat noi ierbicide şi acceleratori de creştere a plantelor, noi tipuri de îngrăşăminte chimice, precum şi o serie de produse noi destinate sectorului zooveterinar.

★

Construirea celei mai mari rafinării din Europa este pe cale de a fi terminată la Poloţk, în Bielorusia. Această rafinărie este dotată cu dispozitivele cele mai moderne de comandă şi de automatizare a producţiei. Subprodusele rafinăriei vor fi prelucrate de mai multe întreprinderi care se construiesc în apropierea acesteia.

★

La Svetlogorsk a început construcţia unei mari uzine de fibre artificiale. Utilajele necesare acestei uzine sînt fabricate în U.R.S.S., R. P. Polonă şi R. S. Cehoslovacă.

★

În cursul acestui an în Bielorusia se creează o puternică industrie chimică. În acest scop investiţiile acordate în acest an industriei chimice sînt aproape duble faţă de anul 1962. Prin noile unităţi care se vor construi, Bielorusia va deveni în curînd o mare producătoare de îngrăşăminte chimice, de materiale plastice şi de fibre artificiale.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

În cursul anului 1962 ritmul de creştere a producţiei industriei chimice a fost foarte susţinut, producţia globală crescînd cu peste 11% faţă de anul 1961.

Planul pe anul 1962 prevedea pentru industria chimică importante sarcini în domeniul fabricării produselor noi. În industria materialelor plastice, a fibrelor sintetice, a antidăunătorilor, a antibioticelor, a produşilor intermediari organici şi în industria anorganică s-au introdus în fabricaţie peste 200 de produse noi, fapt ce a permis creşterea exportului producţiei de produse chimice.

În comparaţie cu anul 1938, industria chimică din R. P. Polonă a cunoscut pentru principalele produse următoarea dinamică de producţie:

— producţia de acid sulfuric a crescut de la 189 000 t în 1938 la 450 000 t în 1955, pentru a atinge 794 000 t în 1961, respectiv circa 900 000 t în 1962;

— producţia de sodă calcinată a crescut de la 87 000 t în 1938 la 219 000 t în 1955, pentru a atinge 536 000 t în anul 1961, respectiv circa 550 000 t în 1962;

— producţia de sodă caustică a crescut de la 28 000 t în 1938 la 102 000 t în 1955, pentru a atinge 186 000 t în 1961, respectiv circa 200 000 t în 1962;

— producţia de carbid a crescut de la 69 000 t în anul 1938 la 211 000 t în 1955, pentru a atinge 360 000 t în 1961, respectiv aproximativ 375 000 t în 1962;

— producţia de îngrăşăminte azotoase exprimată în element pur a crescut de la 43 000 t în anul 1938 la 154 000 t în 1955, pentru a atinge 282 000 t în 1961, respectiv circa 300 000 t în 1962;

— producţia de îngrăşăminte fosfatice exprimată în P_2O_5 a crescut de la 43 000 t în anul 1938 la 132 000 t în 1955, respectiv 235 000 t în 1961, pentru a atinge circa 240 000 t în anul 1962.

Producţia produselor de sinteză organică a cunoscut dinamici de creştere similare. Dintre produsele a căror fabricaţie industrială a început în R. P. Polonă în ultimii ani sînt de semnalat cauciucul sintetic, a cărui producţie a crescut de la 20 000 t în anul 1960 la circa 33 000 t în anul 1962, şi fibrele sintetice, a căror producţie a crescut de la 500 t în 1955 la circa 6 000 t în anul 1962. Trebuie remarcată de asemenea dinamica producţiei de produse farmaceutice, care, exprimată în mil. zloţi preţuri comparate cu 1960, a crescut de la 181 în anul 1950 la 3 358 în anul 1961.

Paralel cu dezvoltarea rapidă a producţiei în industria chimică poloneză s-au format cadre de muncitori calificaţi, de tehnicieni şi de ingineri. Anul trecut industria chimică din R. P. Polonă a folosit peste 170 000 muncitori, peste 7 000 ingineri şi 10 000 tehnicieni. Ea dispune astăzi de peste 100 de centre de cercetări ştiinţifice.

Numai în perioada 1956—1960 au fost puse în funcţiune 470 de noi secţii de producţie paralel cu modernizarea şi creşterea capacităţii de producţie a secţiilor existente.

Pînă acum cîţiva ani dezvoltarea industriei chimice poloneze se baza în principal pe chimizarea cărbunelui şi pe valorificarea sării şi a calcarului. Datorită descoperirilor geologice care au fost făcute în ultimii ani, baza de materii prime a fost sensibil lărgită, o pondere importantă căpătînd industria sulfului. O altă importantă bază de materii prime pentru dezvoltarea industriei chimice poloneze o constituie petrolul livrat de Uniunea Sovietică. Pe baza acestei premise în perioada 1961—1965 industria chimică poloneză se dezvoltă într-un ritm susţinut, producţia acesteia crescînd faţă de producţia industrială globală de la 6,4 la 8,6%.

Printre investiţiile importante prevăzute în perioada 1961 — 1965, figurează cele destinate pentru dezvoltarea industriei petrochimice de la Ploch, care prelucrează din anul 1962 2 mil. t ţiţei, cu creşterea la 6 mil. t pînă în anul 1968.

Al doilea mare obiectiv al planului cincinal actual ale cărui construcţii au început îl constituie complexul chimic de la Pulavi, axat în principal pe producţia de îngrăşăminte azotoase pornind de la gaze naturale livrate de U.R.S.S.

O dezvoltare atît de rapidă a industriei chimice poloneze în cadrul actualului plan cincinal va permite creşterea exportului de produse chimice în această perioadă cu 70%.

Un alt obiectiv al planului cincinal este instalaţia de cracare de la Blahovnia, care este prevăzută a intra în funcţiune în acest an. Din gazele rezultate ca subproduse se va obţine polietilena, pentru care se va realiza pînă în 1965 o instalaţie cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an. În centrul petrochimic de la Ploch, unde capacitatea de prelucrare a ţiţeiului va creşte continuu pînă în anul 1968, vor rezulta cantităţi apreciabile de etilenă, propilenă, butan, butilenă şi izobutilenă. Aceste olefine vor permite realizarea unor instalaţii pentru fabricarea polietilenei (40 000 t/an), pentru etilenglicol, polipropilenă (20 000 t/an), fenol (40 000 t/an), precum şi butadienă şi substanţe tensioactive. După anul 1968 capacitatea de prelucrare a ţiţeiului din cadrul centrului petrochimic de la Ploch este prevăzut a fi mărită pînă la 10—12 mil. t/an.

Pe linia chimizării gazelor naturale, actualul plan cincinal prevede o dezvoltare apreciabilă a fabricaţiei amoniacului, a policlorurii de vinil şi a poliacrilaţilor, în special la Uzina de azot de la Tarnov.

Producţia de policlorură de vinil va creşte pînă la 100 000 t/an, iar cea de alcool polivinilic la 40 000 t/an.

★

O nouă instalaţie pentru sinteza fenolului cu o capacitate de producţie de 3 600 t/an se construieşte la Uzina de la Oswiecin. Procedeul de obţinere aplicat la această instalaţie constă din hidroliza clorbenzenului sub presiune în autoclave căptuşite cu nichel.

Recenzii

Cărți

M. RENERT:

Calculul și construcția utilajului chimic, vol. III, Ed. didactică și pedagogică, București, 1962, 381 p.

Apariția fiecărei cărți de nivel superior în Editura didactică și pedagogică este binevenită, și creșterea numărului acestora ar fi de un real folos celor interesați în domeniile respective. Este incontestabil faptul că o carte de nivel superior, avînd la bază un curs universitar, nu interesează numai pe studenții care urmăresc același curs, ci și cercuri largi de specialiști, cărora le este necesară în practică. Un astfel de exemplu reușit ni-l oferă și volumul III al cărții «Calculul și construcția utilajului chimic». În condițiile țării noastre, construcția de mașini a căpătat o importanță deosebită, și diverse ramuri industriale care s-au dezvoltat într-un ritm rapid au pus noi și multiple probleme uzinelor constructoare. Printre utilajele noi, moderne, intrate în fabricația curentă, o pondere mare au utilajele necesare industriei chimice, utilaje care în trecut nu se fabricau. În cartea de față autorul prezintă multe exemple de acest fel, din care se desprind eforturile proiectanților și constructorilor pentru a realiza utilaje reușite.

Ceea ce caracterizează modul în care sînt tratate multiplele categorii de utilaje în această carte este completa expunere a tuturor problemelor legate de calculul, construcția, montajul și economicitatea acestor utilaje. Analizînd uneori factorii care intervin în calculul tehnic și economic, în condițiile de funcționare a acestor utilaje, se arată și avantajele automatizării acestora pentru realizarea unei productivități și rentabilități înalte. Prezentînd astfel problemele, cartea reprezintă un material documentar foarte valoros, expus la un nivel superior. La fiecare din tipurile de utilaje expuse în carte, înainte de a se da modul de calcul al acestora se expun domeniul de utilizare, precum și procesul de lucru, examinîndu-se factorii care intervin în aceste procese. Departe de a da o formă descriptivă procesului de lucru, autorul expune pe larg considerațiile teoretice legate de mecanismul proceselor respective. În acest mod sînt deduse matematic unele relații fundamentale, care servesc apoi pentru calculul acestor utilaje, prezentat la același nivel superior.

În carte nu sînt redate numai dimensionarea utilajelor și materialul din care ele trebuie construite. Completarea acestora cu importante indicații asupra modului de execuție a diverselor subansambluri sau chiar piese reprezintă pentru proiectanți și constructori un ajutor neprețuit, bazat pe un foarte vast material documentar, precum și pe o îndelungată și bogată practică a autorului. Departe de a avea un aspect de curs pentru studenți, exemplele de calcul date sînt de un real folos pentru îndrumarea celor care proiectează utilajele respective pe baza materialului expus în carte.

Utilajele expuse în volumul III sînt împărțite astfel:

1) mașini pentru mărunțirea materialelor solide;
2) mașini pentru clasarea materialelor;
3) mașini pentru prelucrarea materialelor plastice.

Alături de tipurile de concasoare cunoscute, intrate de mult în practica industrială, sînt prezentate tipurile noi de concasoare conice vibratoare sau concasoare prin impact, pentru ultimele prezentîndu-se date asupra celor proiectate și realizate în țară. De asemenea, pe lîngă morile clasice cu tambur rotativ sau morile vibratoare se prezintă, deși mai sumar, ultimele tipuri de mori apărute — mori cu jet.

În ceea ce privește mașinile pentru clasarea materialelor sînt prezentate diverse tipuri de ciururi alături de separatoarele pneumatice moderne. Este greu de înțeles de ce autorul s-a oprit la acest capitol numai la cele trei tipuri de separatoare (expuse destul de sumar), fără a expune «clasicele cicloane», care la o dimensionare judicioasă duc la o clasare satisfăcătoare a particulelor solide. De asemenea, nu a fost abordată clasarea în mediu umed, domeniu în care, în ultimul timp, au apărut utilaje de mare eficacitate: hidrocicloanele de forme speciale sau în baterii.

Cea mai mare parte din carte este ocupată de partea a treia — mașini pentru prelucrarea materialelor plastice. Sînt pe larg expuse procesele de lucru (examinînd teoriile respective), modul de calcul detaliat și datele constructive pentru malaxoare, valțuri, calandre, mașini de extrudere și prese hidraulice. Ceea ce trebuie remarcat în mod deosebit, alături de nivelul superior la care sînt prezentate partea teoretică și dimensionarea, este indicarea materialelor de construcție standardizate la noi sau, în lipsa acestora, a materialelor standardizate în U.R.S.S. (indicații date și în restul cărții). În acest mod, cartea ușurează mult munca proiectanților. De asemenea, sînt prezentate numeroase tipuri de mașini de construcție sovietică, și în cazul realizării lor în țară acest lucru este scos în evidență.

Lucrarea trebuie considerată ca fiind foarte valoroasă și utilă, eforturilor autorului alăturîndu-li-se exigența editurii și tipografiei, astfel încît cartea se prezintă în condiții foarte bune.

E. PINKOVSKI și E. TONCA:

Îndrumătorul laborantului, Ed. tehnică, București, 1962, 356 p.

Lucrarea «Îndrumătorul laborantului» conține descrierea sistematică a operațiilor și metodelor de lucru uzuale folosite într-un laborator cu specific chimic.

În prima parte a cărții (cap. I—III) autorii prezintă o serie de elemente generale de calcul folosite în operațiile curente de laborator, cum și metodele uzuale de analiză chimică și fizico-chimică. Se dau noțiuni de calcul stoechiometric cu aplicațiile respective, se definesc și se exemplifică principalele moduri de exprimare a concentrației soluțiilor, se dau condițiile de preparare și folosire a soluțiilor titrate, se descrie modul de preparare a soluțiilor de diferite concentrații și se rezolvă cîteva probleme de amestec aplicate soluțiilor cu trei componenți. În continuare, autorii arată modul de exprimare și de calcul al concentrației amestecurilor de gaze și metodele de preparare a amestecurilor de gaze de diferite concentrații.

Urmează metodele chimice de analiză gravimetrică și volumetrică, cu descrierea operațiilor folosite în cursul analizei. La analiza volumetrică se descriu metodele oxidimetrice (permanganatometria, iodometria, cromatometria, bromatometria, bromometria, cerimetria și titanometria), metoda neutralizării (acidimetria și alcalimetria) și metodele de precipitare și complexare (argentometria, complexometria și complexonometria).

În continuare, autorii expun cele mai uzuale metode fizico-chimice de analiză. Se descriu metode optice (colorimetria și fotocolorimetria), metode electrochimice (electrogravimetria, metoda electrolizei interne, conductometria și potențiometria) și metode cromatografice (cromatografia de adsorbție în fază lichidă, cromatografia de repartiție gaz-lichid și cromatografia de adsorbție în fază gazoasă).

Partea a doua a lucrării (cap. IV—XII) se ocupă de tehnica operațiilor de laborator.

În capitolul IV se descriu sticlăria de laborator, manipularea acesteia și se prezintă cîteva operații simple de prelucrare a sticlei; de asemenea, se descriu principalele ustensile de laborator, se arată modul de montare a instalațiilor și condițiile de păstrare a reactivilor și materialelor.

În capitolul V se tratează tehnica vidului (mijloacele de obținere a vidului și metodele de măsurare și menținere constantă a acestuia), iar capitolul VI are drept obiect operațiile de laborator executate la presiune (se descriu aparatura utilizată și efectuarea operațiilor în autoclave).

Capitolul VII este rezervat încălzirii și răcirii substanțelor în laborator. Se arată care sînt sursele de încălzire directă (gaze combustibile, curent electric, abur), făcîndu-se o serie de aprecieri comparative și insistîndu-se în mod deosebit asupra încălzirii electrice, sursele de încălzire indirectă (băi de apă, de ulei și de parafină, de săruri topite, de nisip) și sursele de răcire. De asemenea, se descriu aparatele de termostatare la temperatură înaltă și joasă, cum și cîteva tipuri uzuale de termometre (cu mercur, cu rezistență electrică, termoelemente).

În capitolele VIII și IX autorii expun o serie de operații cu gaze și analiza gazelor. Se arată modul în care trebuie luate diferitele categorii de probe de gaze, dispozitivele folosite în acest scop și se descriu aparatele pentru măsurarea debitelor și volumelor de gaze, cum și procedeele de etalonare a rotametrelor și reometrelor. De asemenea, se indică dispozitivele pentru obținerea gazelor în laborator (aparatul Kipp și diferite tipuri de generatoare de gaze) și se expun metodele de uscare a gazelor și posibilitățile de păstrare

a acestora; totodată se precizează modul în care trebuie mînuite reductoarele de presiune şi buteliile de gaze. În continuare, autorii se ocupă de analiza gazelor. După descrierea cîtorva dispozitive de bază folosite în analiza gazelor (biurete, pipete de absorbţie, dispozitive de ardere), urmează expunerea metodelor chimice de analiză a amestecurilor de gaze, bazate pe reacţii chimice specifice fiecărui gaz (cu excepţia analizei cromatografice a gazelor, descrisă sumar în cap. III, lucrarea nu se ocupă de metodele fizice de analiză). Sînt tratate atît metodele volumetrice bazate pe măsurarea sau pe calculul variaţiei de volum a amestecului gazos, cît şi metodele bazate pe determinarea în soluţie a componenţilor gazoşi absorbiţi.

În capitolul X se expune o serie de operaţii cu lichide, soluţii şi suspensii, descriindu-se dispozitivele respective şi mînuirea acestora. Autorii se ocupă de procedeele de agitare şi amestecare, de extracţie, de filtrare şi de distilare (simplă, fracţionată, în vid, amestecuri azeotrope, antrenarea cu vapori). În acelaşi capitol se descriu metodele de determinare a densităţii lichidelor, a viscozităţii (dinamice, relative, cinematice şi convenţionale), determinarea punctului de fierbere şi a indicelui de refracţie.

În capitolul XI se tratează pe scurt o serie de lucrări de laborator cu substanţe solide, şi anume: mărunţirea, sortarea şi uscarea, determinarea umidităţii, a densităţii şi a punctului de topire.

În sfîrşit, ultimul capitol (cap. XII) este rezervat tehnicii securităţii muncii în laboratoarele de chimie. După clasificarea în linii generale a accidentelor care pot surveni într-un laborator cu specific chimic, se expun măsurile care trebuie luate pentru prevenirea accidentelor enumerate, se indică conţinutul minimal al oricărei truse medicale de laborator şi se arată care sînt măsurile de prim-ajutor în cazul intoxicaţiilor şi arsurilor care se pot produce accidental în timpul lucrului.

La sfîrşitul cărţii se găsesc 14 anexe conţinînd o serie de constante fizice uzuale, prepararea reactivilor mai importanţi, reţete pentru chituri, cleiuri şi unsori etc.

Considerăm că manualul va fi deosebit de util atît pentru laboranţii şi tehnicienii din laboratoarele de chimie, cît şi pentru o serie de lucrări ale studenţilor din facultăţile de chimie.

M. LUCACI şi GR. GAVRILESCU:

Materiale plastice romîneşti, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, 243 p.

Industria de materiale plastice din ţara noastră s-a dezvoltat rapid în timpul scurt care a trecut de la înfiinţarea ei, astfel încît produsele acesteia au fost larg introduse în tehnică şi pe piaţa internă, devenind cunoscute şi peste hotare. Dezvoltarea în continuare a acestei ramuri industriale va face ca în anii viitori produsele noastre să fie cunoscute şi solicitate pe piaţa externă. Pentru a face cunoscute materialele plastice livrate de industria noastră, autorii au întocmit lucrarea de faţă, al cărei scop este de a prezenta aceste produse.

Cartea cuprinde trei părţi distincte, şi anume:

— prelucrarea materialelor plastice;

— produsele din materialele plastice fabricate în ţară;

— utilizarea materialelor plastice în ţara noastră.

În prima parte se prezintă principalele materiale termoplastice şi termoreactive, expunîndu-se foarte pe scurt compoziţia lor şi modul de obţinere a acestora şi insistîndu-se asupra proprietăţilor lor. Se dau tabele cu caracteristici ale materialelor plastice şi rezistenţa lor la foarte mulţi agenţi chimici, din păcate însă în condiţii de determinare a rezistenţei la coroziune care nu sînt bine precizate (nu se indică concentraţia mediului agresiv, temperatura), iar comportarea este precizată sumar. Datele prezentate pot servi pentru orientare în ceea ce priveşte rezistenţa la medii corosive a materialelor plastice şi pentru conturarea domeniilor lor de utilizare.

După trecerea în revistă a produselor auxiliare folosite în prelucrarea materialelor plastice sînt prezentate şi principalele procedee tehnologice de prelucrare: malaxarea, extruderea, calandrarea etc.

Partea din lucrare consacrată produselor din materiale plastice livrate de industria noastră are caracterul unui catalog de prezentare a următoarelor produse: ţevi, fitinguri şi ventile din PCV, tuburi izolante electrice, plăci şi foi din PCV şi polietenă, produse de extrudere (produse de larg consum), vopsele şi chituri, precum şi materiale de protecţie anticorosivă — lacuri perclorvinilice, plăci, chituri şi piese (pompe, schimbătoare de căldură, ventile etc.) fabricate din PCV, grafit sau azbest impregnat cu răşini fenolformaldehidice. Se prezintă pe larg rezistenţa la coroziune a acestora şi dimensiunile pieselor ce se livrează, ceea ce poate servi bine pentru stabilirea domeniului de utilizare.

Ultima parte din carte interesează în mod special cadrele tehnice preocupate de modul de aplicare a materialelor plastice în diverse domenii: construcţii, instalaţii electrice şi tehnico-sanitare, electrotehnică, construcţii de maşini agricole, de uz casnic şi de transport etc. Se dau îndrumări asupra locurilor unde este indicat a se utiliza materiale plastice, modul lor de aplicare, de îmbinare etc. foarte folositoare celor ce lucrează în acest domeniu.

Cartea, care poate fi folosită pentru informare de către proiectanţi şi cercetători, este necesară celor ce lucrează pe şantiere de construcţii, în uzine chimice, uzine constructoare de maşini şi electrotehnice etc., fiind de un real folos tehnicienilor care utilizează materiale plastice în lucrările lor.

D. I. REABCIKOV şi I. K. ŢITOVICI:

Răşinile schimbătoare de ioni şi utilizările lor, Ed. Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1962, 187 p.

Cunoscînd că introducerea în diverse ramuri industriale a răşinilor schimbătoare de ioni poate duce la îmbunătăţiri substanţiale ale tehnologiei existente, permiţînd în acelaşi timp mobilizarea tuturor rezervelor în scopul dezvoltării economiei naţionale, autorii publică prezenta carte, în care sînt indicate, pe scurt, posibilităţile utilizării răşinilor schimbătoare de ioni. Datele indicate permit rezolvarea problemelor specifice unei serii de ramuri industriale.

Cartea cuprinde zece capitole.

Capitolele I şi II se ocupă, într-o formă generală, de prezentarea răşinilor schimbătoare de ioni, a proprietăţilor lor, precum şi de metodele de cercetare şi pregătire a acestor răşini pentru utilizare.

Un capitol separat, capitolul III, este rezervat metodelor de obţinere a apei demineralizate cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni. Capitolele IV—X prezintă utilizarea răşinilor schimbătoare de ioni în diverse ramuri industriale. Astfel, capitolele VII şi VIII arată posibilităţile şi domeniile de utilizare a răşinilor schimbătoare de ioni în industria de sinteză organică şi de medicamente. Se arată cum se folosesc răşinile schimbătoare de ioni în industria antibioticelor, vitaminelor, alcaloizilor, la obţinerea sodei, clorului, la purificarea unor compuşi organici, ca alcooli, zaharuri, acizi carboxilici, aminoacizi etc.

Fiecare capitol este urmat de referinţe bibliografice, aşa încît uşurează mult aprofundarea teoriei, metodelor şi caracteristicilor răşinilor schimbătoare de ioni aplicate la diversele ramuri industriale.

Reviste

JURNAL OBŞCEI HIMII nr. 10 şi 12, 1962

S. M. Şein, V. A. Ignatov: **Substituţia nucleofilă în seria aromatică. I. Mecanismul reacţiei dintre 1,2,4,5-tetraclorbenzen şi metilatul de sodiu în alcool metilic anhidru sau apos.** 2,4,5-triclorfenolul, care reprezintă materia primă pentru obţinerea unei serii de substanţe ierbicide, se formează pe baza unei reacţii dintre 1,2,4,5-tetraclorbenzen şi hidroxidul de sodiu, în mediu de alcool metilic.

Studiind această reacţie, autorii au arătat că saponificarea 1,2,4,5-tetraclorbenzenului reprezintă un proces complex, care constă din două etape succesive, şi anume:

1,2,4,5-tetraclorbenzenul reacţionează cu metilatul de sodiu formînd 2,4,5-tricloranisalul, iar acesta reacţionează, la rîndul său, cu metilatul de sodiu, produsul acestei reacţii fiind 2,4,5-triclorfenolatul de sodiu şi eterul dimetilic.

I. S. Şabarov, R. I. Levina, V. R. Potapov: **Ciclopropanii şi ciclobutanii. XXV. Reacţia dintre fenilciclopropan şi piridinsulfotrioxid.** Continuînd seria cercetărilor asupra comportării arilciclopropanilor în diferite reacţii, autorii studiază în această lucrare cea dintre fenilciclopropanul şi piridinsulfotrioxidul. Pentru a demonstra poziţia grupei sulfonice în produsul obţinut (1-fenil-3-sulfopropenă-1), produsul acesta a fost oxidat cu o soluţie neutră şi alcalină de permanganat de potasiu. În ambele cazuri a fost obţinut acidul benzoic, cu un randament de 90%.

Acest lucru dovedeşte că acidul sulfonic obţinut conţine grupa sulfonică în lanţul lateral, ceea ce confirmă stabilitatea ciclului benzenic la obţinerea piridinsulfotrioxidului.

K. D. Şveţova-Şilovskaia, N. N. Melnikov, Z. I. Maksimova, T. S. Zaharova, L. P. Bociarova: **Insectofungicide organice. I. Sinteza şi**

proprietăţile insecticide ale unor esteri ai acizilor carbamici. Sintetizînd o serie de esteri ai acizilor aril- şi alchilcarbamici, primii pe baza reacţiei dintre izocianaţii de aril şi nitrilii acizilor hidroxipropionic şi hidroxiizobutiric, iar ceilalţi din amine alifatice şi cloroformiaţi, autorii au studiat activitatea lor insecticidă în raport cu structura lor.

Astfel s-a stabilit că esterii acizilor arilcarbamici sînt practic inactivi, pe cînd esterii acizilor alchilcarbamici sînt insecticide foarte bune, activitatea lor descrescînd o dată cu mărirea radicalului alifatic legat de azot.

A. A. Ponomarenko: **Substituţia directă a grupei nitro la derivaţii aromatici şi heterociclici cu halogen. I. Studiul reacţiei dintre *o*-clornitrobenzen şi tetraclorură de carbon.** Substituţia grupei nitro cu clor se realizează de obicei cu PCl_5 sau Cl_2, folosindu-se cîteodată şi $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $POCl_3$ şi alte substanţe.

Propunînd într-o serie de lucrări anterioare alţi agenţi de clorurare pentru această reacţie (CCl_4, $CHCl_3$, C_2Cl_6, $SiCl_4$, NOCl etc.), autorul studiază în această lucrare reacţia dintre *o*-nitroclorbenzen şi CCl_4 pentru a stabili condiţiile optime de obţinere a derivatului diclorurat.

Prin alegerea atît a unui timp de reacţie şi temperaturi optime, cît şi a unui raport favorabil dintre reactanţi se poate ajunge la randamente pînă la 92%.

Pe baza datelor experimentale se emite totodată ipoteza că această reacţie decurge după un mecanism radicalic.

N. N. Melnikov, K. D. Şveţova-Şilovskaia, E. I. Lebedeva: **O nouă metodă de obţinere a arildialchilureei.** În ultimul timp se folosesc în agricultură, ca ierbicide, o serie de derivaţi ai ureei, dintre care arildialchilureea ocupă un loc important.

Căutînd să elimine la sinteza acestor substanţe fosgenul, autorii au studiat posibilitatea aplicării degradării Hofman în acest scop, la care, după cum se ştie, se formează ca produs intermediar izocianaţii.

Astfel, dintr-o benzamidă substituită şi o amină secundară, în prezenţă de hipoclorit sau hipobromit de potasiu, autorii au reuşit să obţină arildialchilureea respectivă, cu un randament de 20—60%, acesta depinzînd de amida folosită.

I. V. Mitin, B. R. Gluşenkova, G. P. Vlasov: **Reacţiile izonitrililor cu sărurile aminelor.** Studiind reacţiile dintre izonitrili şi sărurile aminelor, autorii au stabilit că primii reacţionează fie cu sărurile dintre bazele slabe şi diferiţi acizi, fie cu sărurile formate din baze tari şi acizi slabi, în cazul unui exces de acid, dar nu reacţionează cu sărurile bazelor tari şi acizi tari.

Rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că reacţia amintită are loc numai în cazul prezenţei unui acid liber în mediul de reacţie.

K. A. Andrianov, L. M. Hananaşvili, Han-En-Ţze, I. S. Tihonov: **Reacţia dintre dimetildiclorsilan şi oxidul de fier.** Studiind reacţia dintre dimetildiclorsilan şi oxidul de fier, autorii au constatat că se formează 1,3-diclortetrametildisiloxanul numai dacă în mediul de reacţie se introduc cantităţi mici de apă sau de acid clorhidric.

Analiza datelor experimentale a arătat că acidul clorhidric reacţionează cu oxidul de fier, iar apa formată reacţionează cu dimetildiclorsilanul, formînd dimetilhidroxiclorsilanul; 1,3-diclortetrametildisiloxanul se formează în urma reacţiei dintre acesta şi dimetildiclorsilan.

VÎSOKOMOLEKULEARNÎE SOEDINENIIA nr. 11 şi 12, 1962

Z. Laita, M. Elinek: **Cinetica polimerizării anionice a polidimetilsiloxanilor ciclici.** Studiind viteza polimerizării polidimetilsiloxanilor ciclici cu 3—9 atomi de siliciu, sub influenţa hidroxizilor de litiu, sodiu şi potasiu, autorii au arătat că aceasta depinde atît de numărul acestor atomi cît şi de natura catalizatorului, energiile de activare fiind independente de aceşti doi factori. Astfel s-a stabilit că reactivitatea maximă o posedă ciclurile cu şapte sau mai mulţi atomi de siliciu, pe cînd cea minimă este caracteristică octa-metilciclotetrasiloxanului.

Reactivităţile diferite ale acestor siloxani pot fi explicate prin efectul steric al atomului pentavalent de siliciu în starea de tranziţie.

A. E. Şilov, A. K. Şilova, B. N. Bobkov: **Reacţia α-olefinelor cu catalizatorii complecşi solubili de tipul Ziegler şi mecanismul iniţierii polimerizării etenei.** Clorura de diciclopentadieniltitan, reacţionînd cu alchilii de aluminiu, formează combinaţii solubile în hidrocarburi, care iniţiază reacţia de polimerizare a etenei.

Studiind această reacţie, autorii au arătat că reducerea titanului are loc numai în prezenţa α-olefinelor, viteza de reducere cît şi cea de polimerizare a etenei în prezenţa α-heptenei fiind proporţionale cu conductibilitatea electrică a complexului format: $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)Cl.Al(CH_3)Cl_2$.

Pe baza lucrărilor efectuate autorii propun un mecanism ionic atît pentru reacţia de reducere a titanului cît şi pentru procesul de polimerizare.

C. R. Rafikov, G. N. Celnokova, R. A. Sorokina: **Distrucţia polihexametilenadipamidei la temperaturi înalte.** Se ştie că natura transformărilor chimice ale poliamidelor heterocatenare, la temperaturi înalte şi în absenţă de oxigen, depinde de structura lor şi de condiţiile influenţei termice.

Studiind comportarea polihexametilenadipamidei la temperaturi înalte, autorii au stabilit că în absenţa oxigenului şi la 350°C au loc o puternică decarboxilare şi o dezaminare a poliamidei.

La temperaturi peste 380°C are loc, mai ales, o descompunere hidrolitică a legăturilor amidice cu scindarea ulterioară a bioxidului de carbon, ciclopentanonei, amoniacului şi aminelor.

În afară de aceasta are loc, de asemenea, o scindare homolitică a legăturilor —CO—NH—, confirmată de eliminarea oxidului de carbon şi a hidrocarburilor.

G. F. Bebick, V. K. Kuskov, V. M. Şaţki, T. L. Podlovcenko: **Fosforilarea polietilenei şi a cauciucului butadienic.** În această lucrare autorii, utilizînd metoda de introducere a grupelor fosfinice în moleculele unor polimeri cu ajutorul pentasulfurii de fosfor, descriu atît obţinerea acidului polietilenfosfinic cît şi a polibutadienei fosforilate pe baza acestei metode. Aceste reacţii au fost efectuate în autoclavă, în prezenţă de clorbenzen.

În ceea ce priveşte adsorbţia selectivă a ionilor de scandiu, aceste răşini se caracterizează printr-o capacitate pronunţată.

A. S. Kuzminski, V. D. Zaiţeva, N. N. Lejnev: **Inhibarea activităţii catalitice a ionilor de metale cu valenţă variabilă la oxidarea cauciucurilor.** În această lucrare autorii demonstrează că activitatea catalitică a ionilor unor metale cu valenţă variabilă, ca, de exemplu, Cu^{2+} şi Fe^{3+}, în ceea ce priveşte oxidarea hidrocarburilor polimere nesaturate (cauciucul natural sau butadien-stirenic) poate fi complet anihilată prin introducerea în polimer a unor substanţe care formează cu aceştia combinaţii stabile.

Astfel de substanţe care formează cu cuprul şi fierul combinaţii care au rolul de inhibitori ai procesului de oxidare sînt: tetrametiltiuramdisulfura, acidul dietilditiocarbamic şi *p*-oxifenil-β-naftilamina.

Compoziţia acestor combinaţii a fost determinată prin metode chimice şi luminiscente.

E. L. Erasova, B. A. Krebţel, N. A. Pokatilo, A. V. Topciev: **Acţiunea de izomerizare a sistemului catalitic $Al(C_2H_5)_3 + CrCl_3$ folosit la polimerizarea butenei-1.** Studiind polimerizarea butenei-1 în prezenţa sistemului catalitic $Al(C_2H_5)_3 + CaCl_3$ între limite largi de temperatură (20—80°C), autorii au constatat că conversia în polibutenă este mică (5%). În schimb a avut loc o izomerizare într-o proporţie mare a butenei-1 în butenă-2, ceea ce nu s-a observat în cazul polimerizării aceleiaşi olefine în prezenţa sistemului catalitic clasic $AlR_3 + TiCl_4$.

Experienţe efectuate în condiţii identice numai cu $CrCl_3$ au arătat că această componenţă a sistemului catalitic nu are acţiune de izomerizare, proprie numai sistemului amintit.

S. M. Skuratov, N. S. Enikolopian, A. K. Boneţkaia, V. V. Voevodski: **Mecanismul reacţiei de polimerizare a lactamelor.** Reacţia de polimerizare a ε-caprolactamei stă, după cum se ştie, la baza procedeului de obţinere a policaproamidei, produs cu o largă aplicare industrială.

Studiind cinetica reacţiilor de polimerizare a ε-caprolactamei cît şi a ζ-enantolactamei la 231,5°C în prezenţa apei, a unui amestec de apă şi acid fosforic, sau apă şi hidroxid de sodiu, autorii propun o schemă generală pentru această reacţie. Rezultatele experimentale se încadrează satisfăcător în schema propusă.

M. I. Pughina, P. S. Şantarovici: **Polimerizarea ciclohexilacetilenei.** În această lucrare se compară cinetica polimerizării fenilacetilenei şi cea a ciclohexilacetilenei. Pe baza acestui studiu s-a putut stabili că ambele procese de polimerizare decurg cu energii de activare, de

valori apropiate, factorii preexponenţiali fiind totuşi total diferiţi.

Pe baza studiului cinetic al polimerizării termice a ciclohexilacetilenei s-a putut elucida mecanismul acestui proces, arătîndu-se totodată care sînt cauzele care împiedică formarea sistemului de legături conjugate în molecula polimeră.

A. P. Firsov, N. D. Sandomirskaia, V. I. Ţvetkova, N. M. Cirkov: **Cinetica şi mecanismul polimerizării α-olefinelor pe catalizatori complecşi. I. Polimerizarea propenei în prezenţă de $TiCl_3$ şi $Be(C_2H_5)_2$.** Studiind cinetica polimerizării propenei în prezenţa catalizatorului complex $TiCl_3 + Be(C_2H_5)_2$, autorii au stabilit printre altele, că raportul dintre alchilul de beriliu şi triclorura de titan, care s-a variat între 1 pînă la 6,5, nu influenţează în mod practic viteza acestui proces. S-a urmărit, de asemenea, influenţa concentraţiei olefinei la diferite temperaturi şi a concentraţiei $Be(C_2H_5)_2$ la 30°C asupra viscozităţii caracteristice şi s-a stabilit că ambele substanţe influenţează ruperea lanţurilor polimere în creştere.

S-au determinat, de asemenea, valorile energiilor de activare a proceselor de rupere a lanţului polimer atît pe monomer cît şi pe $Be(C_2H_5)_2$.

D. Hardi, K. Nitrai, N. Fedorova, G. Covaci: **Polimerizarea cetilmetacrilatului.** Polimerii şi copolimerii cetilmetacrilatului găsesc o largă aplicare ca adaosuri la uleiurile lubrifiante, îmbunătăţindu-le indicele de viscozitate.

Studiind cinetica de polimerizare a cetilmetacrilatului, iniţiată de peroxidul de benzoil, la diferite temperaturi, şi anume 50, 60, 70 şi 80°C, cu ajutorul metodei dilatometrice, autorii au stabilit că conversia creşte liniar cu timpul, pînă la 60%, după care polimerizarea se întrerupe. Este interesant de remarcat faptul că în cazul acestui polimer nu s-a putut identifica un domeniu de accelerare a polimerizării ca în cazul esterilor acizilor acrilici şi metacrilici.

A. Romanov, M. Lazăr: **Obţinerea şi identificarea copolimerului grefat « polipropilenă atactică-polistiren».** Obiectul acestei lucrări constă în găsirea unei metode adecvate de separare a copolimerului obţinut din polipropilenă atactică şi polistiren şi în determinarea proprietăţilor acestuia în soluţie. Astfel copolimerul a fost separat prin precipitare fracţionată şi extracţie selectivă, proprietăţile lui fiind studiate cu ajutorul titrării turbidimetrice, folosind drept agent de precipitare metanolul.

În ceea ce priveşte metoda de sinteză a acestui copolimer grefat, autorii au ales pe cea de polimerizare a stirenului, iniţiată de polipropilenă atactică ozonizată.

ZAVODSKAIA LABORATORIIA nr. 11 şi 12, 1962

N. P. Strelnikova, G. G. Liştova, G. S. Dolgorukova: **Determinarea impurităţilor în selen.** Pentru separarea impurităţilor de Cu, Ni, Co şi Pb din selen se recomandă extragerea carbamaţilor lor prin tratare cu tetraclorură de carbon sau prin reţinerea pe un cationit. În reextract fiecare impuritate se determină prin reacţia corespunzătoare. După distilare arsenul se determină după coloraţia albastră a complexului molibdenic. Se pot determina miimi de procente ale impurităţilor.

I. S. Levin, T. G. Azarenko: **Determinarea prin extracţie şi fotometrare a cantităţilor mici de indiu în materiale ce conţin şi staniu.** Metoda se bazează pe extracţia simultană a In şi Sn din soluţii sulfurice cu un amestec de acizi alchilfosforici în octan, urmată de o reextracţie a indiului cu acid bromhidric. Fotometrarea ulterioară a indiului se face folosind reacţia cu rodamina 6y. Sensibilitatea metodei este de $1-10^{-4}$% In.

I. B. Kogan, I. P. Vasilieva: **Separarea cromatografică şi determinarea cantitativă a nitrofenolilor din aer.** Izomerii nitrofenolilor se separă pe o coloană de silicagel, care se spală apoi cu hidroxid de sodiu. Determinarea se efectuează apoi colorimetric (după coloraţia nitrofenolaţilor) sau polarografic.

I. I. Turian, B. P. Jantalai: **Determinarea polarografică a ionului amoniu.** S-a elaborat o metodă de determinare a ionului amoniu bazată pe formarea metilenaminei, care are loc în urma reacţiei $CH_2O + NH_3 \rightleftarrows CH_2 = NH + H_2O$, sau a derivatului corespunzător, NH_2-CH_2OH. Metilenamina este activă din punct de vedere polarografic.

Metoda a fost aplicată la analizarea acidului azotic util producţiei de monomer pentru fibre sintetice.

E. E. Gherşkovici: **Metodă cronometrică pentru determinarea sulfurii de carbon în solvenţii organici.** Conţinutul maxim admis de CS_2 în tetraclorura de carbon este de 1%, iar în benzen pur este cuprins între 0,005 şi 0,05%, în funcţie de calitate. Metoda propusă de dozare a CS_2 se bazează pe reacţia catalitică iod-azidă: $2NaN_2 + J_2 \rightarrow 2NaJ + 3N_2$. Conţinutul de CS_2 se determină în funcţie de timpul de decolorare a soluţiei de iod-azidă.

V. B. Aleksovski, V. A. Kovalţov, I. N. Fedorov, G. P. Ţîpliatnikov: **Determinarea automată continuă a oxigenului în apă.** Pentru determinarea unor cantităţi de oxigen pînă la 30 micrograme la litrul de apă s-a folosit o metodă bazată pe oxidarea leucosafraninei incolore, urmată de fotocolorimetrarea automată a coloraţiei compusului format, safranina T, de culoare roşie.

V. G. Bocearov, A. F. Penkina: **Metode spectrale de comparaţie a soluţiilor substanţelor folosite pentru înălbire optică.** S-a elaborat o metodă de analiză calitativă şi cantitativă a substanţelor de înălbire, bazată pe folosirea spectrelor de absorbţie a soluţiilor, preparate în baloane întunecate. Metoda permite să se determine concentraţiile agenţilor de înălbire cu o precizie de circa 2%.

IZVESTIIA SIBIRSKOVO OTDELENIIA AKADEMII NAUK S.S.S.R. nr. 4, 1962

V. G. Gamburov, N. V. Demenev, V. M. Poliskova: **Studiul sistemului ternar TiF_4-KF-H_2O.** S-au studiat solubilităţile în sistemul ternar TiF_4-KF-H_2O la 20°C. S-a stabilit că pe măsura creşterii conţinutului de fluorură de potasiu, în sistem se formează succesiv următoarele faze: K_2TiF_6, $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, $2K_2TiF_6 \cdot 3H_2O$ şi $K_2TiF_6 \cdot 2H_2O$. S-a determinat solubilitatea fluorurilor complexe de titan în apă la 20°C. S-a stabilit că încălzirea cristalohidraţilor fluotitanaţilor de potasiu la temperaturi peste 420°C este însoţită de hidroliză cu formarea oxifluotitanatului de potasiu, K_2TiOF_4.

I. B. Kletenik: **Extracţia fierului trivalent cu soluţii ale acizilor izoamilfosforici.** S-a studiat extracţia fierului trivalent cu soluţii benzenice ale acizilor izoamilfosforici din soluţii de acid clorhidric, acid azotic şi acid sulfuric. S-a stabilit că fierul se extrage cu coeficienţi de repartiţie ridicaţi într-un interval larg de aciditate. S-au stabilit, de asemenea, condiţiile pentru reextragerea alcalină a fierului din extrasul izoamilfosforic şi posibilitatea aplicării metodei pentru determinarea cantitativă a fierului în soluţii apoase de diferite compoziţii.

I. V. Butina, V. G. Pliusnin, N. A. Sevcenko: **Analiza acizilor ftalici prin metoda extracţiei apoase.** S-a elaborat o metodă perfecţionată de analiză a amestecurilor de acizi ftalici pe calea dizolvării fracţionate a izomerilor în apă, la o anumită temperatură, ţinînd cont de solubilităţile lor reciproce. Metoda propusă dă o eroare absolută în determinarea izomerilor în limitele $\pm 0,5-0,8$%. Metoda este simplă şi poate fi aplicată în practica analitică.

A. I. Busev, L. M. Skrebkova: **Folosirea unor azocoloranţi piridinici drept indicatori complexonometrici pentru galiu.** S-au studiat reacţiile ionului de galiu cu următorii indicatori complexonometrici: 1-(2-piridilazo)-2-naftol şi 1-(2-piridilazo)-rezorcină. S-au determinat compoziţia combinaţiilor pe care le dă galiul cu aceşti reactivi şi constantele de echilibru ale reacţiilor de formare a complecşilor. S-au stabilit condiţiile de *p*H în care se pot utiliza indicatorii arătaţi, pentru titrarea complexonometrică a galiului.

L. P. Hodak, N. N. Varlamova, G. N. Kojevnikov: **Despre extragerea aluminei şi a alcaliilor din zgurele obţinute prin topirea reducătoare a nămolurilor roşii.** Din zgurele obţinute în urma topirii reducătoare a nămolurilor roşii se pot obţine (prin clincherizare urmată de leşiere cu soluţii alcaline) soluţii ce conţin 85–92% din oxidul de aluminiu existent în zgure şi 85–88% din oxidul de sodiu. S-a stabilit că şarjele de zgură–var–sodă trebuie clincherizate în atmosferă oxidantă şi apoi măcinate pînă la 0,1 mm.

Leşierea se face cu soluţii de NaOH, la 70°C, timp de 20 min, la un raport $L:S$ de circa 10:1.

VESTNIK MOSKOVSKA UNIVERSITETA nr. 6, 1962

Studiul reducerii şi al electroreducerii substanţelor organice pe platină platinată. S-a studiat influenţa compoziţiei electrolitului asupra reducerii catalitice a alilben-

zenului pe platină platinată. Viteza reducerii catalitice a alilbenzenului variază în același mod ca și viteza de reducere în stratul de hidrogen de adsorbție. În soluțiile alcoolice ale acizilor, vitezele de reducere catalitică a alilbenzenului sînt mai scăzute decît în acizii puri.

L. G. Vlasov, I. N. Sîcev, A. V. Lapițki: **Separarea preparativă a clorurilor de titan și de fier prin metoda cromatografiei gazoase.** S-au folosit metodele cromatografiei gazoase cu adsorbție, pentru separarea preparativă a amestecurilor de clorură ferică și tetraclorură de titan. Coloana cromatografică s-a umplut cu silicagel. Lucrînd cu amestecuri de 95% $TiCl_4$ și 5% $FeCl_3$ s-a obținut $TiCl_4$ cu un conținut de Fe sub 5.10^{-8} %.

S-a stabilit că izoterma clorurii de fier pe silicagel are un caracter convex.

ȚVETNÎIE METALLÎ nr. 12, 1962

A. A. Salin, V. S. Volkova, I. N. Tokaev ș.a.: **Depunerea electrolitică a zincului la temperaturi ridicate ale electrolitului.** O dată cu creșterea temperaturii electrolitului crește efectul dăunător al impurităților prezente în acesta, în special datorită prezenței Ge, Ni, Co, Sb, Fe. În cazul electroliților care au o puritate ridicată, randamentul de curent al zincului crește puțin cu temperatura (de la 92% la 38°C pînă la 93,5% la 50°C). Introducerea industrială a electrolizei la temperaturi ridicate se poate face numai după o purificare avansată a electrolitului.

A. M. Koganovski, I. M. Zagrai: **Utilizarea cationiților în strat fluidizat pentru purificarea apelor reziduale industriale de ionii de zinc.** S-au studiat condițiile de extragere a zincului din apele reziduale ale unei uzine de zinc și plumb prin reținerea zincului pe cărbune sulfonat, aflat în strat fluidizat.

S-a lucrat cu o viteză de deplasare a apelor reziduale prin coloana de cationit de 17—18 $m^3/m^2.h$. Reținerea metalelor neferoase a avut loc în condiții bune. Regenerarea cărbunelui sulfonat s-a făcut cu o soluție de Na_2SO_4 3%.

IZVESTIIA ACAD. NAUK. S.S.S.R. METALLURGHIIA I TOPLIVO nr. 3, 4, 5 și 6, 1962

V. A. Medvedev, E. I. Șmuk: **Calculul termodinamic al distribuției germaniului în produsele de ardere a cărbunilor.** Pe baza calculelor termodinamice s-au studiat principalele reacții ale germaniului cu produsele de ardere a cărbunilor și s-au stabilit condițiile în care pot avea loc aceste reacții. Calculul termodinamic și distribuția germaniului în produsele de ardere nu depind de forma sub care germaniul se găsește în cărbuni. Prin calculul termodinamic se poate stabili temperatura pînă la care trebuie răcite gazele de coș, pentru a se putea separa din ele germaniul în forma solidă.

I. I. Penzimonj, S. M. Kojahmetov: **Topirea concentratelor și a minereurilor polimetalice în suspensie cu insuflare de oxigen.** Topind în suspensie materiile prime polimetalice ce conțin cupru, zinc și metale rare, se poate ridica considerabil gradul de extracție a acestor metale. Experiențele s-au făcut într-un cuptor de laborator pentru topire în suspensie, cu insuflare de oxigen. Prelucrînd concentrate cu 25% Cu, 22% Pb și 2,7% Zn s-a realizat o trecere a cuprului în mată de 93%, a plumbului și a zincului în prafuri volatile de 64,4% și, respectiv, de 64%, restul de plumb și zinc regăsindu-se în mată și zgură. S-a urmărit de asemenea repartiția Cd, Se, Te, Re, In și Tl.

D. M. Cijikov, V. N. Korsunskaia: **Relativ la problema clorurării materialelor titanifere.** Studiind procesele de clorurare a materialelor titanifere s-a stabilit că $TiCl_4$ poate reacționa cu oxizii metalelor (Fe_2O_3, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2), formînd TiO_2 și clorura metalului respectiv. În prezența cărbunelui poate avea loc formarea triclorurii de titan, $TiCl_3$. Această reacție este împiedicată prin prezența clorului gazos în amestec. Cercetarea a demonstrat că $TiCl_4$ este un reactiv energic, față de oxizii metalici și zgura titaniferă.

V. M. Taraian, J. M. Arstamian: **Precipitarea simultană a cantităților mici de seleniu și telur cu hidroxidul de fier.** Pentru separarea și concentrarea unor cantități mici de Se și Te s-a utilizat precipitarea simultană cu hidroxidul de fier, care servește drept colector pentru elementele menționate. Telurul (IV) coprecipită cu hidroxidul de fier la pH = 9,4—9,7. În cazul prezenței simultane a Se (IV) și Te (IV) ele coprecipită cu $Fe(OH)_3$ la pH = 6,0—9,7. Cuprul, zincul, plumbul, cadmiul, arsenul (în anumite limite) nu deranjează coprecipitarea telurului cu $Fe(OH)_3$.

I. N. Plaksin, K. F. Barișeva, A. V. Astafieva: **Extragerea pămînturilor rare prin metoda extracției.** S-au studiat diferite materii prime (cozile de îmbogățire a minereurilor complexe de fier, concentrate flotate de pămînturi rare). S-a elaborat o metodă de obținere a pămînturilor rare bazată pe leșierea acidă, urmată de extracția cu tributilfosfat. Randamentul de trecere în soluția de 50% HNO_3 era de 85—95%. Extracția în mai multe trepte și în contracurent cu tributilfosfat permite separarea pămînturilor rare de calciu și fier, cu un randament de separare din soluții de 94—98%.

HABARLALÎ-IZVESTIIA ACADEMII NAUK KAZAHSKOI S.S.S.R. Seriia Himiceskaia 1, 21, 1962

V. G. Guțaliuk, E. I. Solobnov: **Determinarea potențiometrică a acidității produselor petroliere cu un conținut ridicat de substanțe asfaltenice.** Cele mai bune rezultate în determinarea potențiometrică a acidității produselor ce conțin asfaltene și, de asemenea, a asfaltenelor pure se obțin la un raport alcool: benzen de 1:9, în prezența unui adaos de 0,3 mg acid benzoic la 1 ml solvent. În aceste condiții, cifrele de aciditate determinate depind de mărimea probei, fiind maxime și constante într-un anumit interval. Cifrele de aciditate maxime indică solubilitatea maximă a substanței cercetate în solventul respectiv.

SUOMEN KEMISTILEHTI vol. 35, nr. 11, 1962

Jakko Halmekoski arată în prima parte a lucrării «**Studii spectrofotometrice ale formării de chelați la produse farmaceutice**» formarea chelatului de către anionul molibdat și noradrenalină. În acest scop a studiat variația absorbantei chelatului molibdat-noradrenalină cu aciditatea. Autorul a evaluat pe cale spectrofotometrică rapoartele stoechiometrice și constantele de stabilitate a chelaților formați la un pH = 4 (chelat 1:1) și la pH = 7 (chelat 1:2). Pentru constanta de stabilitate a chelatului 1·2 s-a folosit de două metode spectrofotometrice.

Jouko Koskikallio și Anja Ervasti se ocupă de «**Cineticile hidrolizei acide și etanolizei anhidridei succinice în amestecuri dioxan-apă și dioxan-etanol**». În acest scop s-a măsurat, la diferite temperaturi, viteza hidrolizei acide a anhidridei succinice catalizată de către acizii percloric, clorhidric și sulfuric în apă pură și în amestecuri apă-dioxan, care conțin de la 0,06 moli apă la litru.

În cazul folosirii acidului percloric drept catalizator, s-au obținut, pentru reacția studiată, în toate amestecurile de dizolvanți, valori negative pentru entropia de activare. Variațiile vitezei de hidroliză în funcție de compoziția dizolvantului sînt relativ mici; de aici s-a dedus că hidroliza acidă a anhidridei succinice se produce după un mecanism bimolecular A-2.

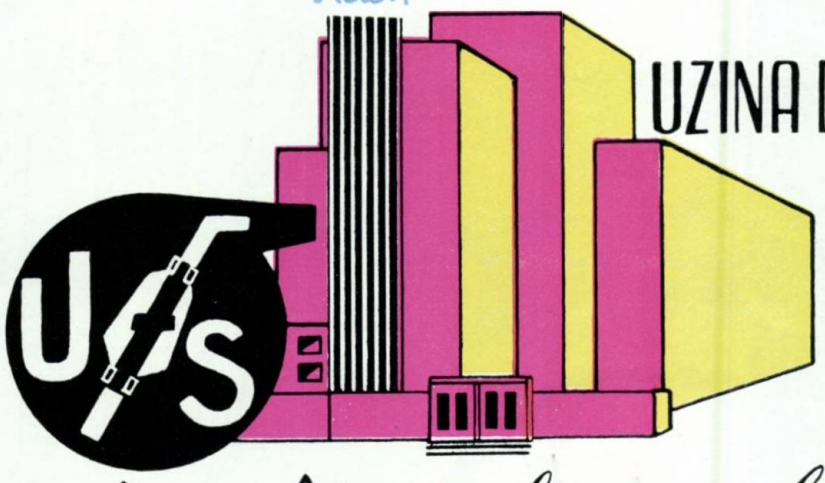
În cazul folosirii acidului clorhidric drept catalizator, hidroliza acidă a anhidridei succinice în amestecuri dioxan-apă, care conțin de la 2 la 10 moli apă la litru, este mai puternică decît în cazul reacției catalizate de acidul percloric. Autorii discută explicațiile posibile ale acestor observații. În continuare se studiază etanoliza catalizată acid a anhidridei succinice în amestecuri dioxan-etanol.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 13.52.23 — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS SZÁGOS 1883

Relon



UZINA DE FIBRE SINTETICE SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI, LENJERIE ȘI ȚESĂTURI PENTRU ROCHII, BLUZE, MANTALE DE PLOAIE, CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC PENTRU STOFE DE HAINE ȘI DE MOBILĂ, PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII. FULARE, MĂNUȘI, ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII, BLUZE, PULOVERE UȘOARE, COSTUME DE SPORT, HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE, FILTRE INDUSTRIALE, BENZI DE TRANSPORT, FOI DE CORT, FURTUNURI, PRELATE, AȚA DE CIZMĂRIE etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII PENTRU FURTUNURI, BENZI DE TRANSPORT, CURELE TRAPEZOIDALE etc.

Corzi in bobine

PLASE, SITE, BUREȚI DE BUCĂTĂRIE

Granule plastic

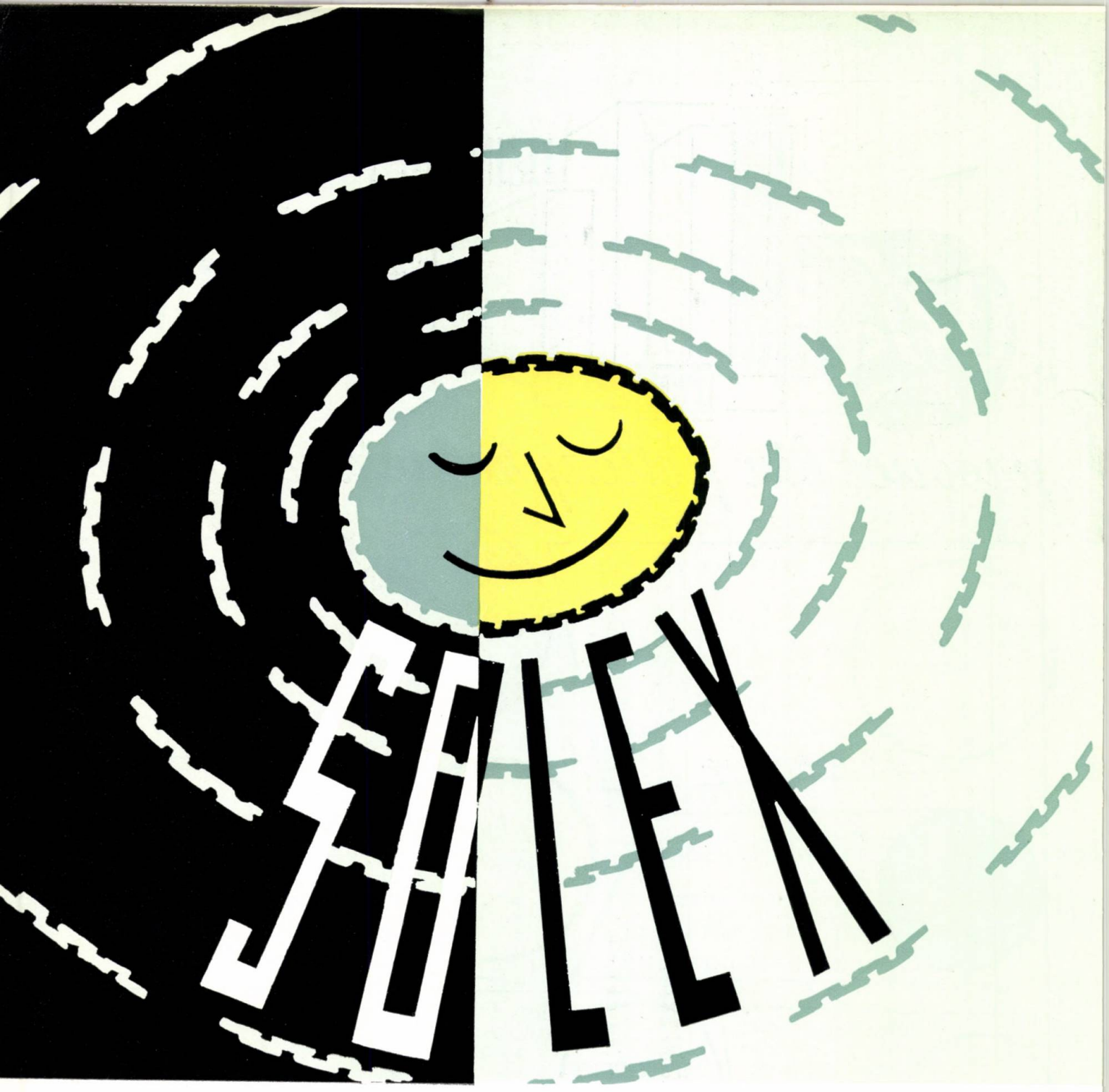
ROȚI DINȚATE, SERINGI MEDICALE, ARTICOLE ELECTROTEHNICE ȘI DE UZ CASNIC etc.

Corzi de pescuit

Corzi tăiate (perii)

DIVERSE

PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE, PERIUȚE DE DINȚI etc.



PRODUSE CHIMICE

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă ◇ Oxid de zinc calitatea I ◇ Bioxid de staniu ◇ Litopon

PRODUSE METALURGICE

1. Aliaje antifricțiune—compoziție Y. Pb 98%—Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10%—Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.

Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

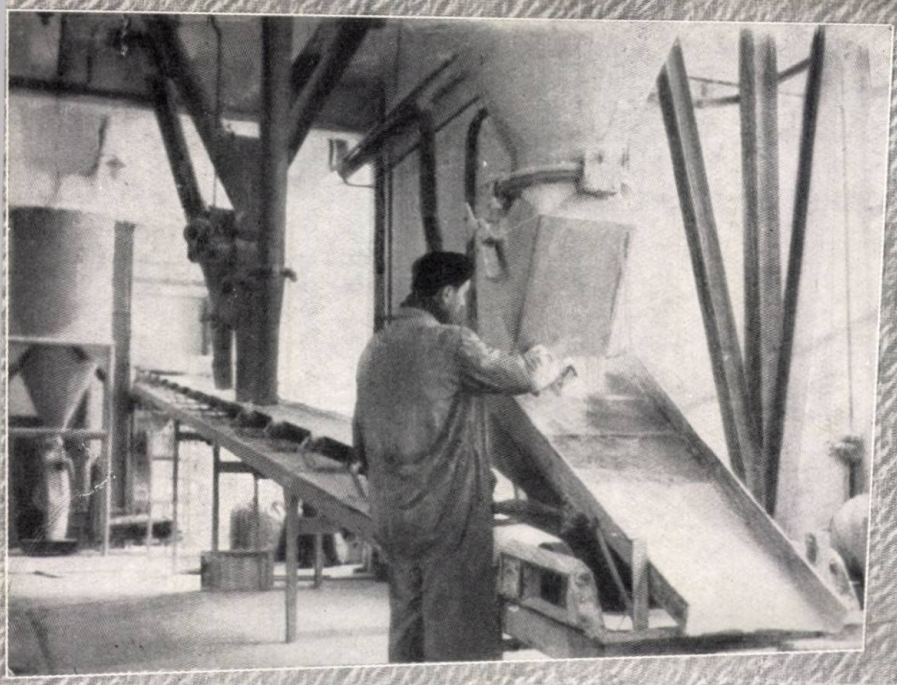
4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă, de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

SOLEX
UZINA DE METALE
ȘI ALIAJE NEFEROASE

INTRAREA
TORENTULUI Nr. 4
BUCUREȘTI



alba super

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

alba LUX

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR DE STAT ȘI COOPERATISTE, PRECUM ȘI CONSUMATORILOR CASNICI, PRIN REȚEAUA COMERCIALĂ DE STAT, UN AGENT DE SPĂLARE (DETERGENT SINTETIC) PENTRU:

— SPĂLAREA OBIECTELOR ȘI CONFECȚIILOR DIN LÎNĂ, BUMBAC, IN, CÎNEPĂ, FIBRE SNTETICE, MĂTASE;

— SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ: LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, METAL, MATERIALE PLASTICE;

— SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR ȘI VEHICULELOR DE TOATE GENURILE;

— DEGRESAREA OBIECTELOR ÎN DECURSUL FABRICĂRII ȘI REPARĂRII LOR.

PRODUSUL SE LIVREAZĂ ÎN PACHETE DE 250 G ȘI ÎN SACI DE HÎRTIE DE 10 KG, CU URMĂTOARELE MĂRCI:

1. ALBA LUX PENTRU LÎNĂ, MĂTASE ȘI FIBRE SINTETICE.
2. ALBA SUPER PENTRU BUMBAC, ÎN ȘI CÎNEPĂ.
3. DETERGENT INDUSTRIAL PENTRU:

— SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ (LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, MATERIAL PLASTIC, VESELĂ).

— SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR, AUTOMOBILELOR ȘI VEHICULELOR FEROVIARE.

— DEGRESAREA METALELOR ÎNAINTE ȘI DUPĂ PRELUCRARE.

Sin

PRODUCE:

TANANȚI SINTETICI DE ÎNLOCUIRE

Sin

ACIZI GRAȘI SINTETICI

Sin

PRODUSE AUXILIARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, CAUCIUC ȘI PIELĂRIE

Sin

Sin

EMULSII HIDROFUGE PENTRU INDUSTRIA LEMNULUI

ACID SEBACIC PENTRU PLASTIFIANȚI

SPLAIUL UNIRII—No. 170 A
BUCUREȘTI

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

L I V R E A Z Ă :

Bachelită pentru uz general în diverse culori.
Bachelită pentru uz electrotehnic.
Bachelită pentru uz electrotehnic în execuție tropicalizată.
Bachelită textilă.
Rezoli de diverse tipuri, lac de bachelită.
Novolac solid, semifluid și alcoolic.
Aminoplast în diverse culori.
Cornoplast pentru nasturi, imitație corn.
Celuloid, plăci de diferite grosimi și culori.
Celuloid sidefat.
Celuloid marmorat.
Celuloid placat.

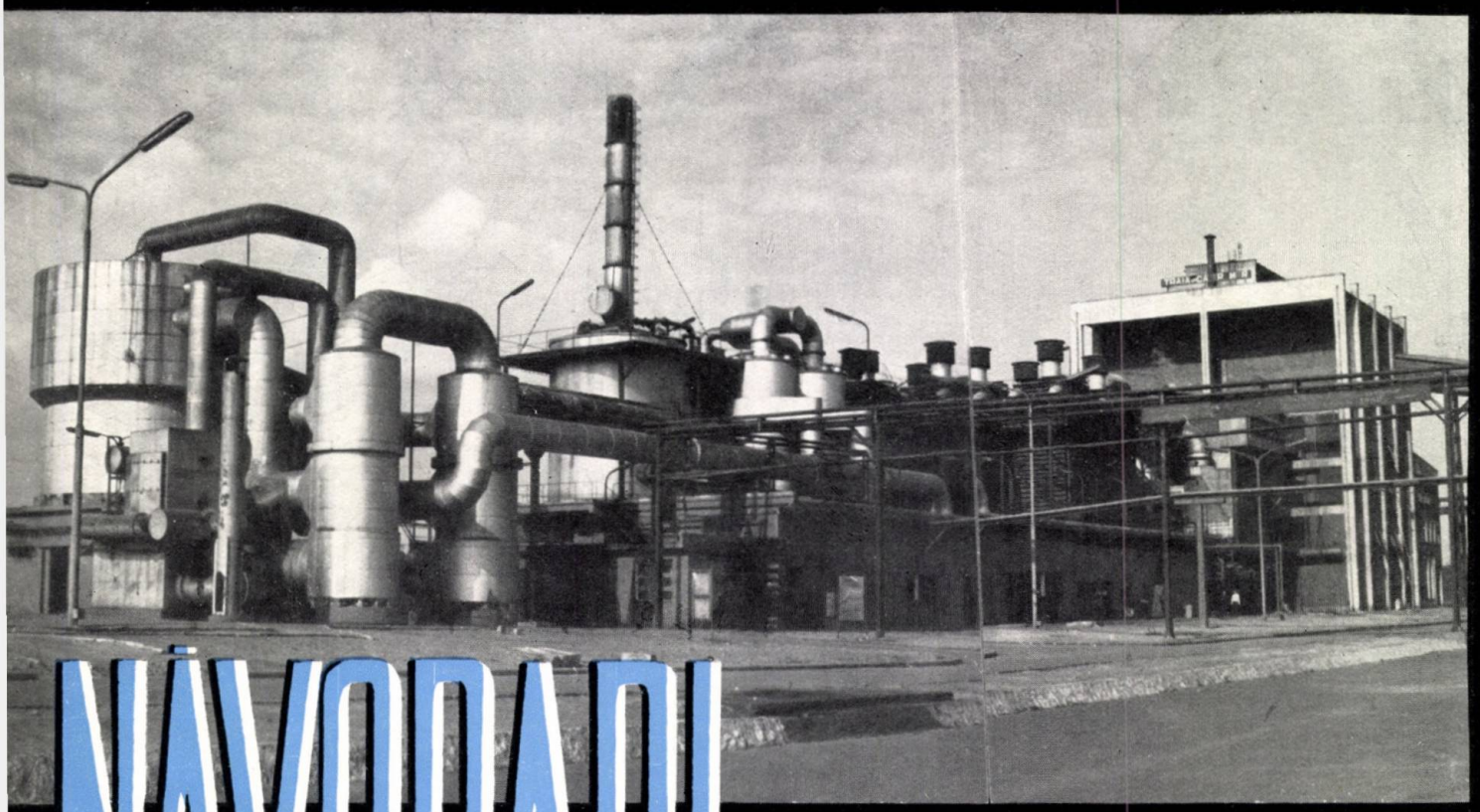
E X E C U T Ă : Piese industriale din toate tipurile de bachelită și aminoplast, pentru înlocuirea metalelor feroase și neferoase, precum și a lemnului.

NOTĂ: Pentru producția de serie executăm proiectarea și calculele necesare presării pieselor comandate.

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

Pentru AGRICULTURĂ

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat



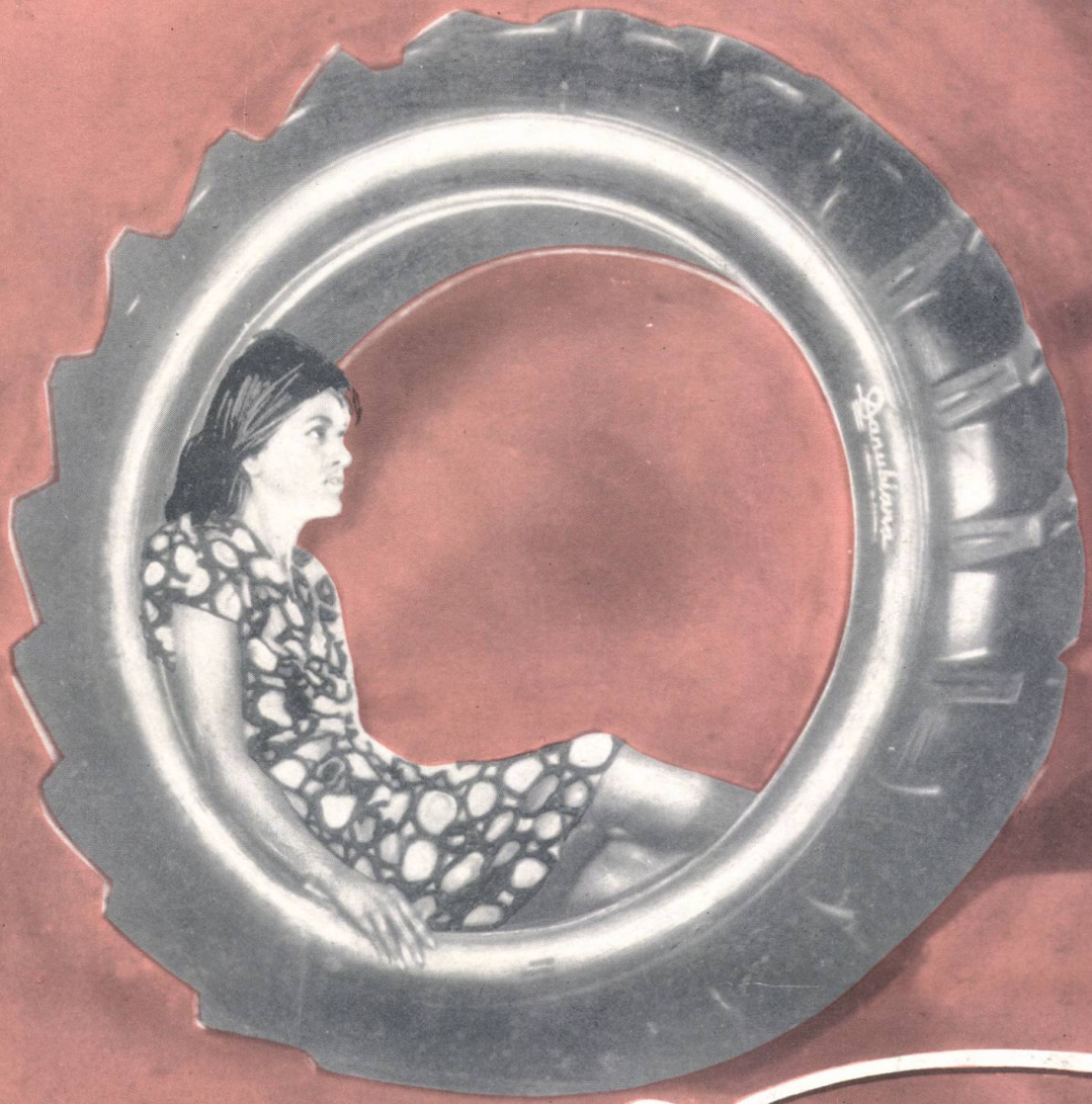
NĂVODARI

produce

Pentru INDUSTRIE

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



Danubiana

PRODUCE ANVELOPE PENTRU:

AUTOTURISME
MOTOCICLETE
AVIOANE
TRACTOARE ȘI
BICICLETE

UZINA DE ANVELOPE „DANUBIANA"
BUCUREȘTI

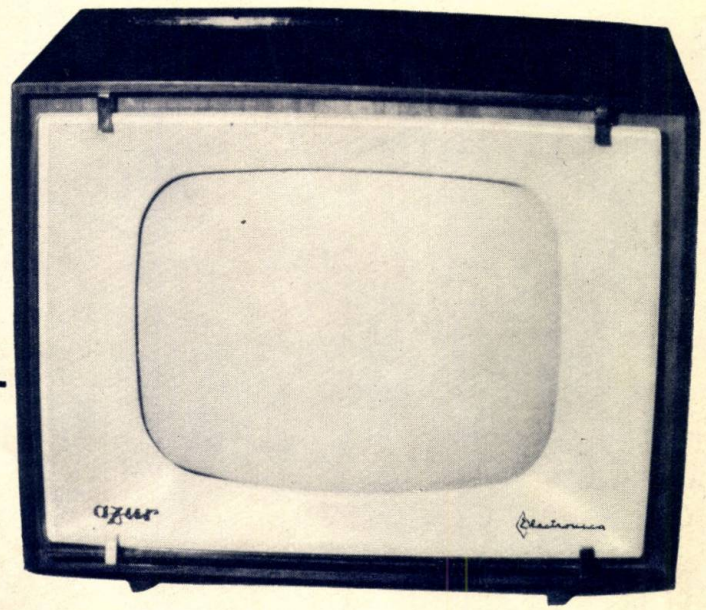
RAION N. BĂLCESCU
PRELUNG. ȘOS. OLTENIȚEI nr. 181
TELEX nr. 276

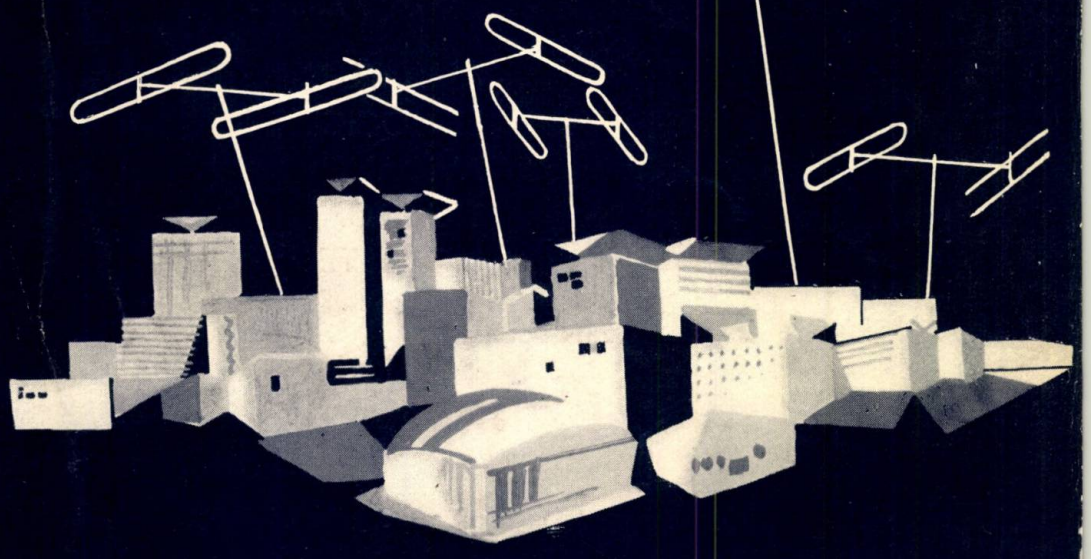
„AZUR“

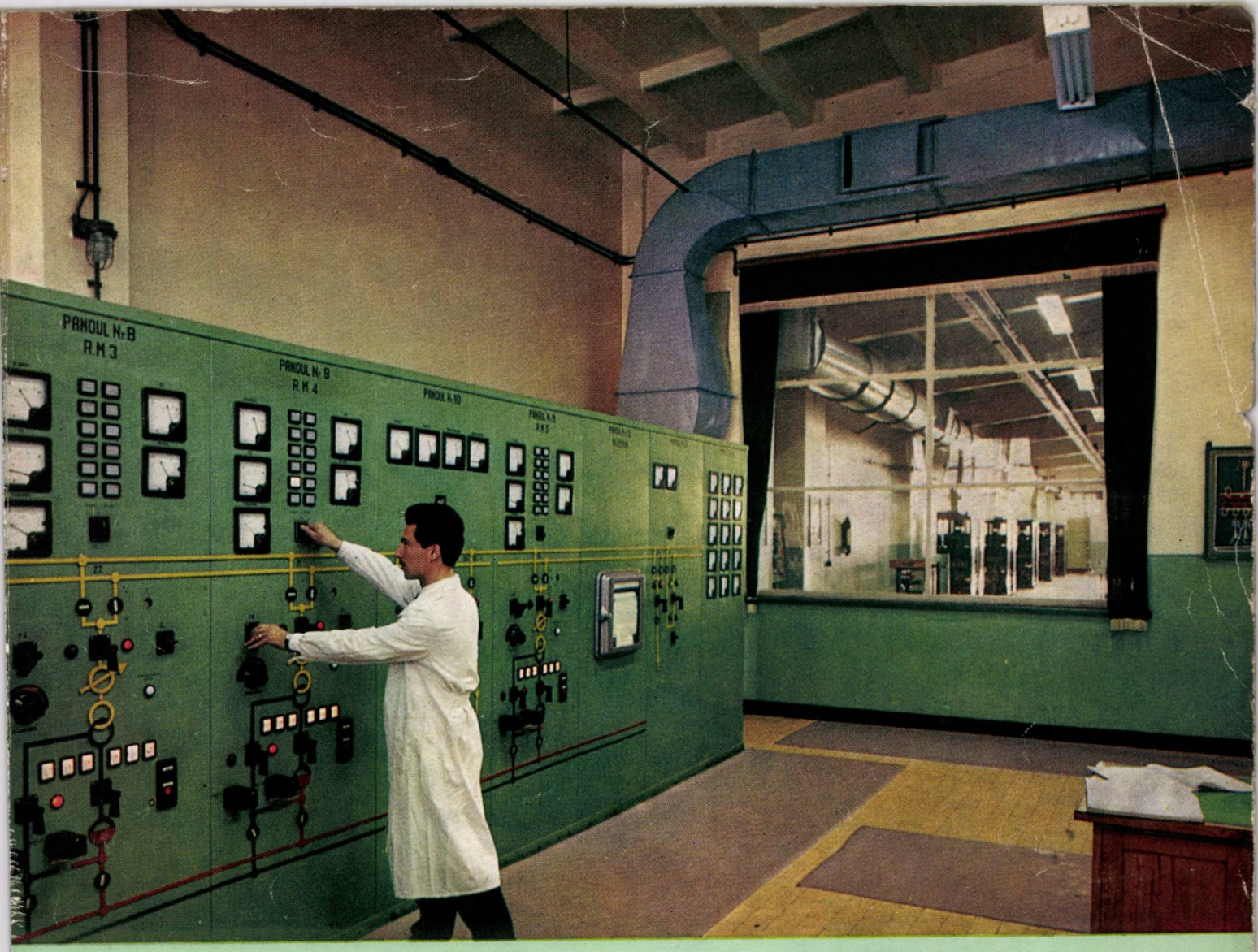
— Un televizor realizat cu circuite imprimate.
— Linie elegantă; stabilitate remarcabilă în funcţionare.
— Imagine de înaltă calitate.
— Comutator de canale cu 12 poziţii.
— Diagonala ecranului de 43 cm.
— 15 tuburi electronice + 2 diode cu germaniu + 2 diode cu seleniu.
— Tensiunile de alimentare: 120 şi 220 V.

PRODUS DE UZINELE

Electronica





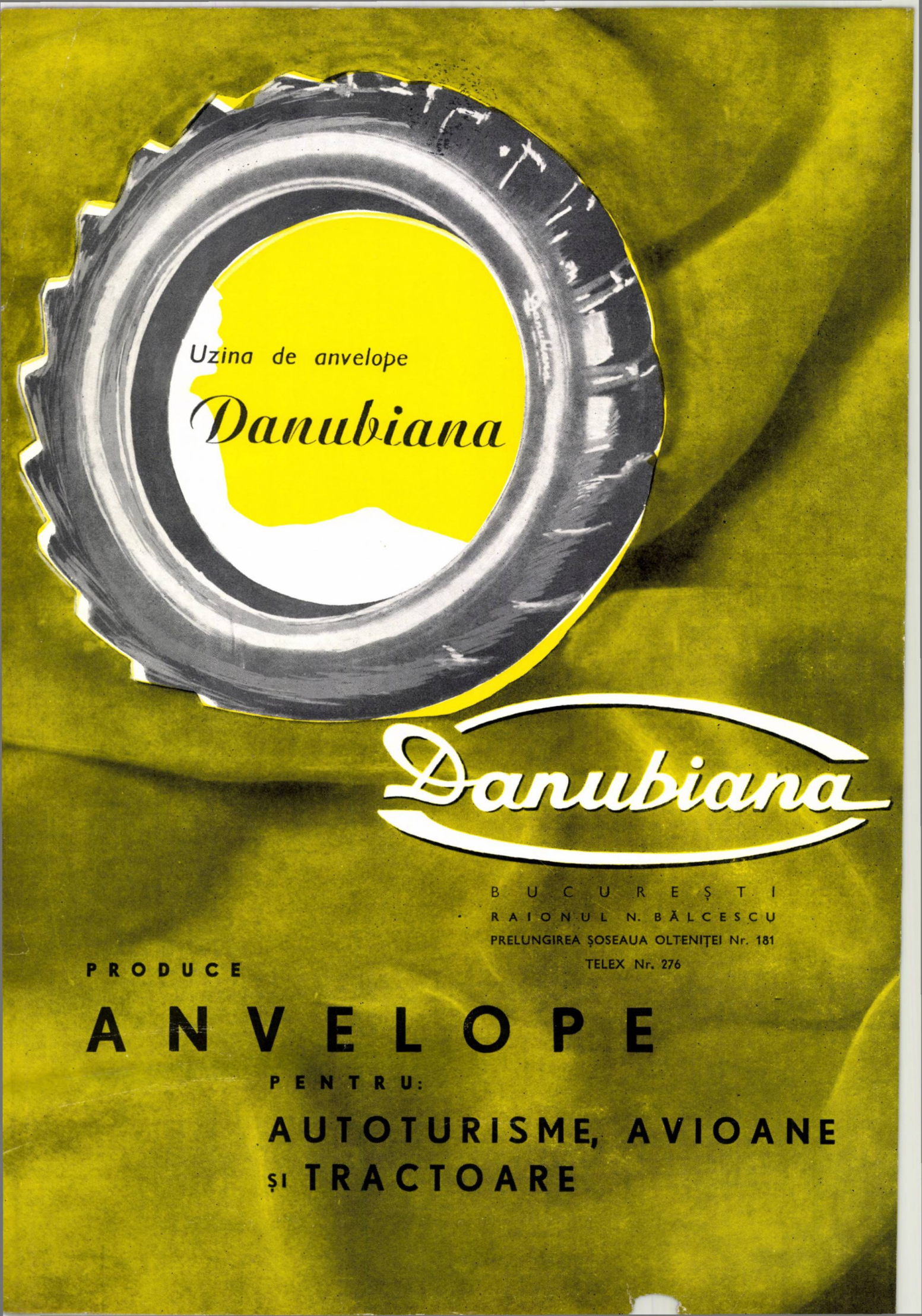


E 1446

6

REVISTA DE CHIMIE

București, iunie 1963, vol. 14, p. 315 – 374



Danubiana

BUCUREȘTI
RAIONUL N. BĂLCESCU
PRELUNGIREA ȘOSEAUA OLTENIȚEI Nr. 181
TELEX Nr. 276

PRODUCE

ANVELOPE

PENTRU:

AUTOTURISME, AVIOANE ȘI TRACTOARE

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

P. BALTĂ și V. VELEA 315–317 Interpretarea variației proprietăților cu compoziția la sticlele semiconductoare din sistemul V_2O_5–P_2O_5

M. OLTEANU, E. MIRA și I. MOLDOVAN 318–323 Separarea metalelor comune cu ajutorul acizilor naftenici din soluțiile obținute prin lesierea cenușilor din pirită

R. BĂDOIU, G. ALTERESCU și T. DUDUȚĂ 324–327 Dezarsenierea concentratelor piritoase pe cuptor polietajat

Th. ANDREI 328–335 Rășini epoxi poliolefinice și polibutadiena lichidă

A. SPILIADIS, D. BREȚCANU, R. SCHIP, G. MOLĂU, C. EFTIMESCU și E. PANFIL 336–340 Contribuții la studiul condițiilor de dispersare fină a coloranților azoici de dispersie. Nota II

N. GOLDENBERG și E. COSMA 341–345 Materiale cromoplastice — un nou tip de materiale folosite pentru studiul comportării construcțiilor prin încercări pe modele

LABORATOR

F. BRODMAN și L. TEODORESCU 346–347 Contribuții la analiza acidului 1,5-naftolsulfonic

Al. Gh. IONESCU, L. STĂNESCU, V. BOZGAN, S. TRESTIANU și D. SĂNDULESCU 347–349 Determinarea alcoolilor grași prin cromatografia de gaze

H. CĂLDĂRARU 349–350 Analiza spectrochimică a aluminiului de înaltă puritate

SCURTE COMUNICĂRI

R. VASILIEV, I. CHIALDA, și Gr. ANASTASESCU 351 Dozarea complexometrică a fosforului din produsul Hepatonic

I. DRĂGUȘIN și A. GERMAN 352 O nouă metodă de dozare a clorurii de etilmercur din produsele tehnice și condiționate folosite ca fungicide

R. VASILIEV, V. SCÎNTEE-PAZARINA și E. ȘIȘMAN 352–353 O nouă metodă de dozare a clorhidratului de papaverină în mediu neapos

CRONICĂ

354–355

PROTECȚIA MUNCII

356

INVENȚII și STANDARDE

356–357

INFORMAȚII ECONOMICE

358

DOCUMENTARE

359–363

RECENZII

364–374

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă tabloul de comandă de la instalația de electroliză al Combinatului chimic — Borzești.

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

- secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
- draws up any designs required;
- ensures the prompt delivery of high quality equipment. Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

- grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
- élabore les projets nécessaires;
- assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

  Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

INDUSTRIALEXPORT

FOREIGN TRADE STATE COMPANY

BUCHAREST

ROUMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC

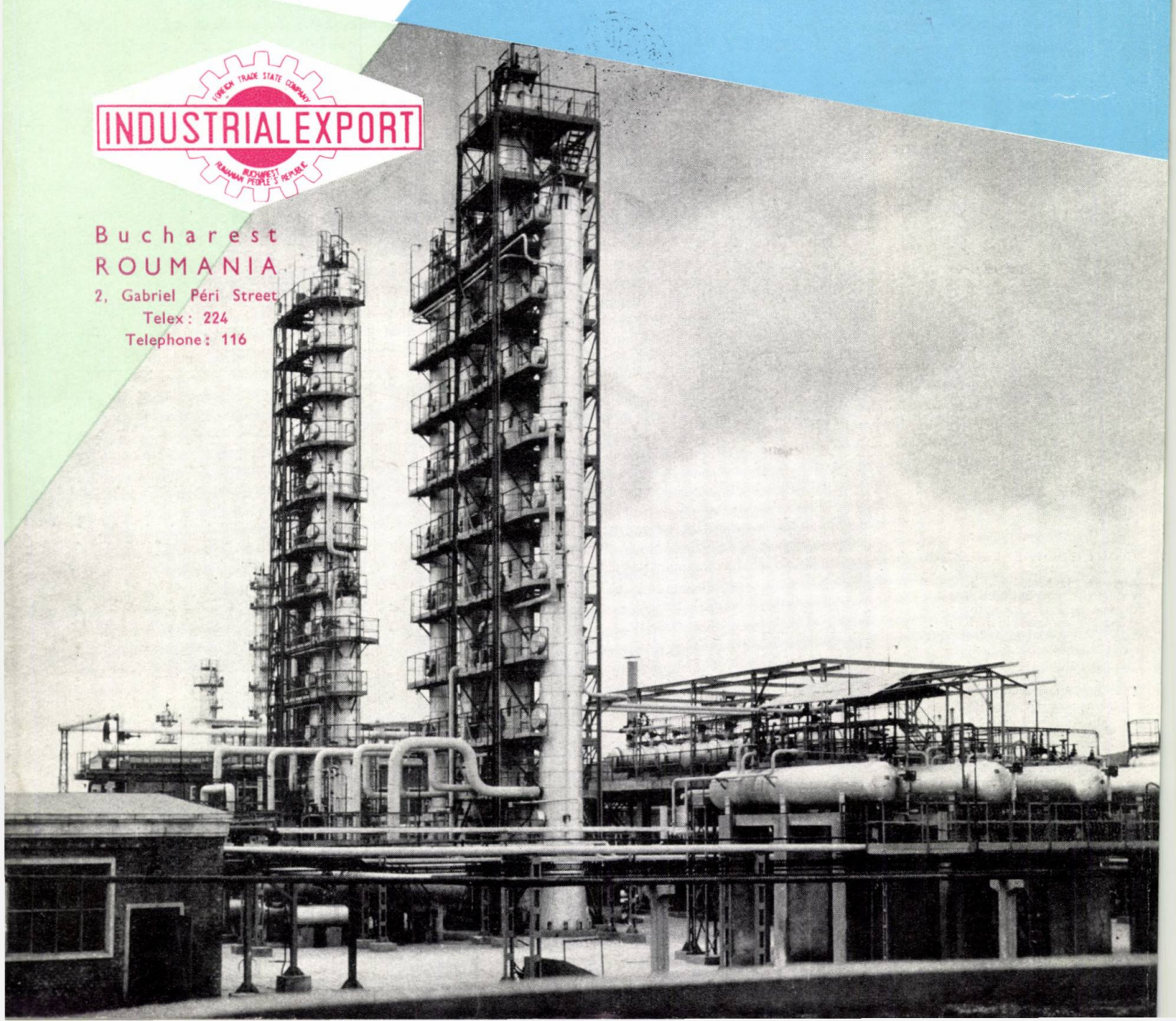
Bucharest

ROUMANIA

2, Gabriel Péri Street

Telex: 224

Telephone: 116



П. Балтэ и В. Веля: **Интерпретация изменения свойств полупроводниковых стекол системы $V_2O_5-P_2O_5$ в зависимости от состава.**

В статье освещается часть результатов проведенных автором исследований относительно полупроводниковых стекол системы $V_2O_5—P_2O_5—As_2O_3$. Особенности кривых «свойство — состав» стекол системы $V_2O_5—P_2O_5$ интерпретируются на основе структур составных окислов, свойств ионов V^{5+} и P^{5+} и современных представлений о зависимости свойств стекла от его химического состава.

Исходя из обсуждаемого в работе механизма электропроводности и используя как собственные результаты, так и результаты полученные другими авторами, выводится уравнение, выявляющее зависимость удельной сопротивляемости бинарных, тройных и четвертичных стекол, на основе V_2O_5 и P_5O_5, от соотношения RO_x/V_5O_5. Приводится ряд указаний относительно пределов применения предлагаемого уравнения.

Rev. Chim. 14, 6, p. 315
Д.К. 621.315.592: 546.881.5: 546.185

М. Олтяну, Е. Мира и И. Молдован, **Отделение простых металлов с помощью нафтеновых кислот из растворов, получаемых при выщелачивании обожженных пиритовых огарков.**

Освещаются лабораторные работы, проведенные с целью отделения Cu, Zn и Na_2SO_4 из растворов полученных экстракцией (ощелачиванием) обожженных пиритовых огарков, выпускаемых заводом химических удобрений в Валя Кэлугаряска.

Разделение производилось экстракцией жидкость-жидкость при различных значениях pH с растворами нафтеновых кислот в нефти. Cu отделялась при pH = 5,5; Zn при pH = 7,8, а Na_2SO_4 концентрировался в конечном растворе.

При использвоании весьма несложной технологической схемы удалось отделить более 45% Cu и 95% Zn, причем были получены три высококонцентрированных раствора: раствор $CuSO_4$ с 90 г Cu/л, из которого медь можно отделить электролизом, раствор $ZnSO_4$ с 190 г Zn/л, который можно использовать для производства фунгицида карбадина или подвергнуть электролизу для отделения цинка и раствор Na_2SO_4 с 240 г Na_2SO_4/л, из которого можно отделить безводный Na_2SO_4 испарением в распылительной сушилке

Rev. Chim. 14, 6, p. 318
Д. К. 546.47: 546.56: 661.242.2

Р. Бэдойю, Г. Алтереску и Т. Дудуцэ: **Удаление мышьяка из пиритовых концентратов в многоэтажной печи.**

В настоящей работе приводится ряд теоретических соображений относительно процесса удаления мышьяка. Далее описывается полупромышленная установка для обжига в многоэтажной печи а также результаты достигнутые в полупромышленном и промышленном масштабе.

Удаление мышьяка протекало в удовлетворительных условиях, благодаря чему удалось получить золы, в которых предел содержания мышьяка соответствует условиям предъявляемым промышленностью черной металлургии.

Rev. Chim. 14, 6, p. 324
Д.К. 661.642.121: 661.242.2: 546.19

Т. Андрей: **Эпокси-полиолефиновые смолы и жидкий полибутадиен.**

Освещаются специальные литературные и экспериментальные данные относительно получения жидкого полибутадиена и эпокидных смол полиолефинового типа, причем рассматриваются характеристики обоих продуктов с точки зрения возможности их технического применения. Далее проводится сопоставление между способами получения обоих типов смол: из эпихлоргидрина и бисфенола и из полиолефи-

Содержание

П. Балтэ и В. Веля, Интерпретация изменения свойств полупроводниковых стекол системы $V_2O_5—P_2O_5$ в зависимости от состава 315
М. Олтяну, Е. Мира и И. Молдован, Отделение простых металлов с помощью нафтеновых кислот из растворов, получаемых при выщелачивании обожженных пиритовых огарков 318
Р. Бэдойю, Г. Алтереску и Т. Дудица, Удаление мышьяка из пиритовых кокцектратов на многоэтажной печи 324
Т. Андрей, Эпокси-полиолефиновые смолы и жидкий полибутадиен 328
А. Спилиадис, Д. Брецкану, Р. Скип, Г. Молэу, К. Ефтимеску и Е. Панфил, К вопросу изучения условий тонкого измельчения дисперсионных азокрасителей. Заметка II 336
Н. Голденберг, Е. Косма, Хромопластичные материалы — новый тип материалов используемых для изучения поведения строительных элементов посредством испытаний на моделях 341

ЛАБОРАТОРИЯ

Ф. Бродман и Л. Теодореску, К вопросу анализа 1,5-нафтолсульфоновой кислоты 346
А. Г. Ионеску, Л. Станеску, В. Бозган, С. Трестану и Д. Сэндулеску, Определение жирных спиртов газовой хроматографией 347
Х. Кэлдэрару, Спектрохимический анализ высокочистого алюминия 349

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Васильев, И. Киалда и Г. Анастасеску, Комплексометрическое определение фосфора в препарате «Гепатоник» 351
И. Дрэгушин и А. Герман, Новый метод определения хлористой этилртути в технических продуктах и препаратах на их основе, используемых в качестве фунгицидов 352
Р. Васильев, В. Скынтейе-Пазарина и Е. Шишман, Новый метод определения солянокислого папаверина в безводной среде 352

ХРОНИКА 354
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 358
ДОКУМЕНТАЦИЯ 359
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 364

нов эпоксдироованием. Оценка преимуществ и недостатков описываемых вариантов, а также характеристики использования обоих типов смол (применяемых в одной и той же области), указывает, на преимущества смол полиолефинового типа.

Rev. Chim. 14, 6, p. 328
Д.К. 678.744 : 678.762

А. Спилиадис, Д. Брецкану, Р. Скип, Г. Молэу, К. Ефтимеску и Е. Панфил: **К вопросу изучения условий тонкого измельчения дисперсиониых азокрасителей. Заметка II.**

Рассматриваются условия помола дисперсионных азокрасителей в коллоидной мельнице. Изучаются следующие параметры: количество дисперсионного агента, количество воды и количество рециклирований продукта через коллоидную мельницу.

Результаты интерпретировались определением процентного содержания частиц более 1μ в измельченном красителе, микроскопическими наблюдениями над полученными взвесями, а также посредством их колористического контроля.

Результаты приводятся в виде диаграмм и таблиц. Отмечается, что структура и кристаллическая плотность красителя играют существенную роль в процессе помола в коллоидной мельнице, что роль дисперсионного агента — разжижать дисперсии и обеспечить их устойчивость после помола, что в зависимости от природы красителя существуют оптимальные количества воды и оптимальное число рециклирований, обеспечивающие получение дисперсионного красителя, соответствующего требованиям практики.

Rev. Chim. 14, 6, p. 336
Д.К. 668.811

Н. Гольденберги Е. Косма: **Хромопластичные материалы — новый тип материалов, используемых для изучения поведения строительных элементов, посредством испытаний на моделях.**

В статье освещаются характеристики винилового компаунда, дифференцировано изменяющего свой цвет при различных механических нагрузках. Обсуждаются различные предиоложения о природе этого явления.

Этот материал служит для изучения на макетах различных типов конструкций в области пластических деформаций.

С помощью этого материала был разработан новый метод исследований на моделях, названный «хромопластичностью».

Rev. Chim. 14, 6, p. 341
Д.К. 678.743 : 539.37 : 624

Ф. Бродман и Л. Теодореску: **К вопросу анализа 1,5-нафтолсульфоновой кислоты.**

Освещается метод количественного определения и хроматографический метод качественного определения органических примесей, сопровождающих 1,5 нафтолсульфоновую кислоту.

Rev. Chim. 14, 6, p. 345
Д.К. 547.655.2 : 544.844 : 545.1

А. Г. Ионеску, Л. Станеску, В. Бозган, С. Трестиану и Д. Сандулеску: **Определение жирных спиртов газовой хроматографией.**

В статье приводится описание метода газовой хроматографии для определения жирных кислот. Преимуществом описываемого метода по сравнению с методами химического и спектрофотометрического анализа в инфракрасном спектре является возможность проведения количественного и качественного анализа разделенных жирных кислот.

Rev. Chim. 14, 6, p. 347
Д.К. 665.12 : 547.29 : 545.844

Х. Калдарару: **Спектрохимический анализ высокочистого алюминия.**

Разработан метод количественного анализа примесей в металлическом алюминии. Метод состоит в химической концентрации находящихся в анализируемом образце примесей и в их последующем определении спектральным путем.

Метод с успехом применялся при анализе 5 высокочистых образцов алюминия, полученного посредством зонной плавки.

Rev. Chim. 14, 6, p. 349
Д.К. 546.621-1 : 545.82

Р. Васильев, И. Киалда и Г. Атанасеску: **Комплексометрическое определение фосфора в препарате «Гепатоник».**

Сироп Гепатоник содержит 4% глицерофосфата натрия, экстракт печени, экстракт кола, тинктуру генцианы, сахар, лимонную кислоту, глицерин, ароматизирующие вещества.

Для определения фосфора смесь минерализуется азотной кислотой и перманганатом калия, а образующийся PO_4^{3-} обрабатывается в избытке нитратом висмута, фильтруется, а в фильтрате комплексометрически определяется Bi^{3+} с индикатором пирокатехином фиолетовым или ксиленолом оранжевым.

Rev. Chim. 14, 6, p. 351
Д.К. 546.16 : 615.71 : 545.24

И. Драгушин и А. Герман: **Новый метод определения хлористоой этилртути в технических продуктах, и препаратах на их основе, используемых в качестве фунгицидов.**

Описывается новый аналитический метод не нуждающийся в минерализации продукта, причем определение производится волюметрически непосредственно на активном начале, растворяемом в холодном состоянии в подходящем растворителе, смешивающимся с водой в любом соотношении.

Разработанный метод отличается простотой и быстрым выполнением, причем продолжительность анализа составляет 20—30 минут.

Rev. Chim. 14, 6, p. 352
Д.К. 632.952 : 546.49 : 545.2

Р. Васильев, В. Скынтейе-Пазарина и Е. Шишман: **Новый метод определения солянокислого папаверина в безводной среде.**

Авторы определяют солянокислый папаверин в среде хлороформа в присутствии ацетата ртути, используя в качестве реактива для титрования раствор надхлорной кислоты 0,1 н. в диоксане, а в качестве индикатора— метанил желтый или метил красный.

Потенциометрическая проверка подтверждает точность метода и правильность результатов. Авторы продолжают исследования с целью определения солянокислого папаверина в смесях лекорственных средств.

Rev. Chim. 14, 6, p. 352
Д.К. 547.943 : 545.21

P. Baltă and V. Velea: **Interpreting the variation of properties with composition in semiconducting glasses of the $V_2O_5-P_2O_5$ system.**

The paper presents some of the results obtained by the authors in their studies on semiconducting glasses of the $V_2O_5-P_2O_5-As_2O_3$ system. The peculiarities of the curves "property-composition" of the glasses belonging to the $V_2O_5-P_2O_5$ system are being interpreted on the basis of the structures of component oxides, of the properties of V^{5+} and P^{5+} ions in the light of actual conceptions concerning the dependence of glass properties on their chemical composition.

Starting from the mechanism of the electrical conductivity discussed in the paper and using personal results as well as data obtained by other authors, a relation has been deduced emphasizing the exponential dependence of the resistivity of binary, ternary and quaternary glasses based on V_2O_5 and P_2O_5 on the RO_x/V_2O_5 ratio. Some indications are given concerning the validity limits of the relation found.

Rev. Chim. 14, 6, p. 315
D.C. 621.315.592: 546.881.5: 546.185

M. Olteanu, E. Mira and I. Moldovan: **The separation by means of naphtenic acids of common metals from the solutions obtained by lye-washing of roasted pyrite ash.**

A description is given of laboratory works meant to separate Cu, Zn and Na_2SO_4 from the solutions obatined by the extraction (lye-washing) of pyrite ashes subjected to chlorinatiug roasting at the Chemical Fertilizer Works in Valea Călugărească.

The separation was made by the liquid — liquid extraction at different pH values with naphtenic acids in oil. Cu was separated at pH = 1,1, Zn at pH = 7,8 and Na_2SO_4 was concentrated in the final solution.

By means of a very simple technological flowsheet more than 45% Cu and 95% Zn were separated and three highly concentrated solutions obtained, namely: a solution of $CuSO_4$ with 90 g Cu/l from which copper may be separated by electrolysis, a solution of $ZnSO_4$ with 190 g Zn/l that may be used as such to manufacture the fungicide carbadine or may be subjected to electrolysis to separate Zn and a solution of Na_2SO_4 with 240 g Na_2SO_4/l from which the anhydrous Na_2SO_4 may be separated by drying in atomizers.

Rev. Chim. 14. 6, p. 318
D.C. 546.47: 546.56: 661.242.2

R. Bădoiu, G. Alterescu and T. Duduţă: **Arsenic removal from pyritous concentrates in polystage furnaces.**

After presenting some theoretical considerations on arsenic removal, the authors describe the roasting installation consisting of polystage furnaces and the results obtained on a semi-industrial and industrial scale. The satisfactory removal of arsenic allowed to obtain ashes whose arsenic content limit meets the requirements of the siderurgical industry.

Rev. Chim. 14, 6, p. 324
D.C. 661.642.121: 661.242.2:546.19

Th. Andrei: **Polyolephinic epoxi resins and liquid polybutadiene.**

Some literature and experimental data are given concerning the obtention of liquid polybutadiene and epoxi resins of the polyolephinic type. These two products are being characterized from the viewpoint of their possible technical uses. A parallel is drawn between the ways of obtaining these types of resins, namely from epichlorhydrine and bisphenol and from polyolephine by epoxidation.

Contents

P. BALTĂ and V. VELEA, Interpreting the variation of properties with composition in semiconducting glasses of the $V_2O_5-P_2O_5$ system 315
M. OLTEANU, E. MIRA and I. MOLDOVAN, The separation by means of naphtenic acids of common metals from the solutions obtained by lye-washing of roested pyrite ash 318
R. BĂDOIU, G. ALTERESCU and T. DUDUŢĂ, Arsenic removal from pyritous concentrates in polystage furnaces 324
TH. ANDREI, Polyolefinic epoxi resins and liquid polybutadiene 328
A. SPILIADIS, D. BREŢCANU, R. SCHIP, G. MOLĂU, C. EFTIMESCU and E. PANFIL, Contributions to the study of fine dispersion conditions of azoic dispersion dyestuffs. Note II 336
N. GOLDENBERG and E. COSMA, The chromoplastic materials — a new type of materials used to study the behaviour of constructions by means of model tests 341

LABORATORY

F. BRODMAN and L. TEODORESCU, A contribution to the analysis of the 1,5-naphtolsulphonic acid 346
AL. GH. IONESCU, L. STĂNESCU, V. BOZGAN, S. TRESTIANU and D. SĂNDULESCU, The determination of fatty alcohols by means of gas chromatography. 347
H. CĂLDĂRARU, The spectrochemical analysis of high-purity aluminium 349

BRIEF REPORTS

R. VASILIEV, I. CHIALDA and GR. ANASTASESCU, The complexometric determination of phosphorus in the Hepatonic product 351
I. DRĂGUŞIN and A. GERMAN, A new method of determining the ethylmercury chloride in the technical and formulated products used as fungicides 352
R. VASILIEV, V. SCÎNTEE-PAZARINA and EL. SIŞMAN, A new method of determining papaverine hydrochloride in non-aqueous medium 352

CHRONICLE 354
ECONOMIC NEWS 358
DOCUMENTATION 359
REPORTS 364

It is concluded from the estimation of the advantages and drawbacks of the variants presented and from the practical behaviour of these two types of resins (which have a similar application field), that the balance inclines towards the polyolephinic type.

Rev. Chim. 14, 6, p. 328
D.C. 678.744: 678.762

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, G. Molău, C. Eftimescu and E. Panfil: **Contributions to the study of fine dispersion conditions of azoic dispersion dyestuffs. Note II.**

The paper presents a study concerning the grinding of some azoic dispersion dyestuffs in the colloidal mill. The following parameters were studied: the dispersion agent proportion, the water proportion and the number of recirculations of the product through the colloidal mill.

The results were interpreted by determining the per cent content of particles larger than 1μ in the ground dyestuff by microscopical observations on the suspensions obtained and by the tinctorial control of these suspensions.

The results are exposed in diagrammatic and tabular form. It was found that the structure and crystalline density of the dyestuff plays an essential part in the colloidal mill dispersion process, whereas the rôle of the dispersion agent consists in fluidifying the dispersions and insuring their stability after grinding. The existence was also disclosed of optimum water quantities and recirculation number depending on the nature of the colouring watter, in order to obtain dispersion dyestuffs meeting the practical requirements.

Rev. Chim. 14, 6, p. 336
D.C. 668.811

N. Goldenberg and E. Cosma: **The chromoplastic materials—a new type of materials used to study the behaviour of constructions by means of model tests.**

One presents the characteristics of a vinylic compound whose colour differentially changes under different mechanical stresses. Several hypotheses concerning the nature of this phenomenon are also discussed. Different model studies relating to plastic deformations occuring in different types of constructions may be performed by means of the material described and a new research method called "chromoplasticity" has been worked out for this purpose.

Rev. Chim. 14, 6, p. 341
D.C. 678.743: 539.37: 624

F. Brodman and L. Teodorescu: **A contribution to the analysis of the 1,5-naphtolsulphonic acid.**

The authors describe a quantitative determination method and a qualitative chromatographic method for the determination of organic impurities associated with the 1,5-naphtolsulphonic acid.

Rev. Chim. 14, 6, p. 346
D.C. 547.655.2: 544.844: 545.1

Al. Gh. Ionescu, L. Stănescu, V. Bozgan, S. Trestianu and D. Săndulescu: **The determination of fatty alcohols by means of gas chromatography.**

The paper describes the gas chromatographic method used to determine the fatty acids. As compared to the methods based on chemical analysis and infrared spectrophotometric analysis this method has the advantage of allowing the qualitative and quantitative analysis of the separated fatty acids.

Rev. Chim. 14, 6, p. 347
D.C. 665.12: 547.29: 545.844

H. Căldăraru: **The spectrochemical analysis of high-purity aluminium.**

A method has been worked out for the quantitative analysis of impurities contained by metallic aluminium. The method consists in a chemical concentration of impurities found in the sample subjected to analysis and their subsequent determination by spectral way.

The method was successfully applied to the analysis of five samples of high-purity aluminium obtained by zonal melting.

Rev. Chim. 14, 6, p. 349
D.C. 546.621-1: 545.82

R. Vasiliev, I. Chialda and Gr. Anastasescu: **The complexometric determination of phosphorus in the Hepatonic product.**

The Hepatonic syrup contains 4% sodium glycerophosphate, liver extract, cola extract, gentian tincture, sugar, citric acid, glycerine, aromatic substances.

The determination of phosphorus is achieved by mineralizing the mixture with nitric acid and potassium permanganate; the formed PO_4^{3-} is then treated with an excess of bismuth nitrate, filtered, and Bi^{3+} complexometrically determined in the filtrate, pyrocatechyne violet or orange xylenol being used as indicators.

Rev. Chim. 14,6, p. 351
D.C. 546.18: 615.71: 545.24

I. Drăguşin and A. German: **A new method of determining the ethylmercury chloride in the technical and formulated products used as fungicides.**

The description is given of a new determination method not requiring the mineralization of the product, the determinations being made volumetrically on the active substance dissolved at low temperature in an adequate solvent, miscible with water in whatever proportion.

The method elaborated is easy and quick, requiring about 20—30 minutes.

Rev. Chim. 14, 6, p. 352
D.C. 632.952: 546.49: 545.2

R. Vasiliev, V. Scintee-Pazarina and El. Sişman: **A new method of determining the papaverine hydrochloride in non-aqueous medium.**

The authors determine the papaverine hydrochloride in a chloroform medium in the presence of mercury acetate, using as titration reagent a 0,10 *n* solution of perchloric acid in dioxane and methanyl yellow or methyl red as indicators.

The potentiometric checks confirmed the reliability of the method and the accuracy of results. Research works concerning the determination of papaverine hydrochloride in medicamentous mixtures are being continued by the authors.

Rev. Chim. 14, 6, p. 352
D.C. 547.943: 545.21

P. BALTĂ et V. VELEA, Interprétation de la variation des propriétés en fonction de la composition, pour les verres semiconducteurs du système $V_2O_5-P_2O_5$ 315
M. OLTEANU, E. MIRA et I. MOLDOVAN, Séparation des métaux communs à l'aide des acides naphténiques, à partir des solutions obtenues par lessivage des cendres de pyrites grillées 318
R. BĂDOIU, G. ALTERESCU et T. DUDUȚĂ. La désarsénisation des concentrés de pyrite dans un four polietagé 324
TH. ANDREI, Résines époxydes polyoléfiniques et polybutadiène liquide 328
A. SPILIADIS, D. BREȚCANU, R. SCHIP, G. MOLĂU, C. EFTIMESCU et E. PANFIL, Contributions à l'étude des conditions de dispersion fine des colorants azoïques de dispersion. Note II 336
N. GOLDENBERG et E. COSMA, Les matériaux chromoplastiques — un nouveau type de matériel utilisé pour étudier le comportement des constructions par essai sur modèles 341

LABORATOIRE

F. BRODMAN et L. TEODORESCU, Contribution à l'analyse de l'acide 1,5-naphtolsulfonique. 346
AL. GH. IONESCU, L. STĂNESCU, V. BOZGAN, S. TRESTIANU et D. SĂNDULESCU, Determination des alcools gras par chromatographie des gaz 347
H. CĂLDĂRARU, Analyse spectrochimique de l'aluminium de haute pureté 349

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. VASILIEV, I. CHIALDA et GR. ANASTASESCU, Dosage complexométrique du phosphore dans le produit « Hépatonic » 351
I. DRĂGUȘIN et A. GERMAN, Une méthode nouvelle de dosage du chlorure d'éthylmercure dans les produits techniques et conditionnés, utilisés comme fongicides 352
R. VASILIEV, V. SCÎNTEE-PAZARINA et EL. SIȘMAN, Une méthode nouvelle de dosage du chlorhydrate de papavérine en milieu non aqueux 352

CHRONIQUE 354

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 358

DOCUMENTATION 359

BIBLIOGRAPHIE 364

Sommaire

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

P. BALTĂ und V. VELEA, Die Diskussion der Veränderung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Halbleiterglases im System $V_2O_5-P_2O_5$ 315
M. OLTEANU, E. MIRA und I. MOLDOVAN, Die Trennung der üblichen Metalle aus den bei der Laugung von gerösteten Pyritabbränden erhaltenen Lösungen mittels Naphtensäuren .. 318
R. BĂDOIU, G. ALTERESCU und T. DUDUȚĂ, Die Entarsenierung von Pyritkonzentraten im Mehretagenofen 324
TH. ANDREI, Polyolefinepoxyharze und flüssiges Polybutadien 328
A. SPILIADIS, D. BREȚCANU, R. SCHIP, G. MOLĂU, C. EFTIMESCU und E. PANFIL, Beiträge zum Studium der Feindispergierbedingungen von Azodispersionsfarbstoffen. II^{te} Notiz 336
N. GOLDENBERG und E. COSMA, Chromoplastische Stoffe — ein neuer Typ von Materialien für das Studium des Verhaltens von Bauwerken durch Modellprüfungen. 341

LABORATORIUM

F. BRODMAN und L. TEODORESCU, Beiträge zur Bestimmung der 1,5-Naphtolsulfonsäure .. 346
AL. GH. IONESCU, L. STĂNESCU, V. BOZGAN, S. TRESTIANU und D. SĂNDULESCU, Die Bestimmung von Fettalkoholen durch Gas-Chromatographie 347
H. CĂLDĂRARU, Die spektrochemische Bestimmung von hochreinem Aluminium 349

KURZREFERATE

R. VASILIEV, I. CHIALDA und GR. ANASTASESCU, Die komplexometrische Bestimmung des Phosphors im Präparat „Hepatonic" 351
I. DRĂGUȘIN und A. GERMAN, Eine neue Bestimmungsmethode für Aethylmerkurchlorid in technischen und formulierten als Fungizide verwendeten Präparaten 352
R. VASILIEV, V. SCÎNTEE-PAZARINA und EL. SIȘMAN, Eine neue Methode zur Bestimmung von Papaverin-Chlorhydrat in wasserfreiem Medium 352

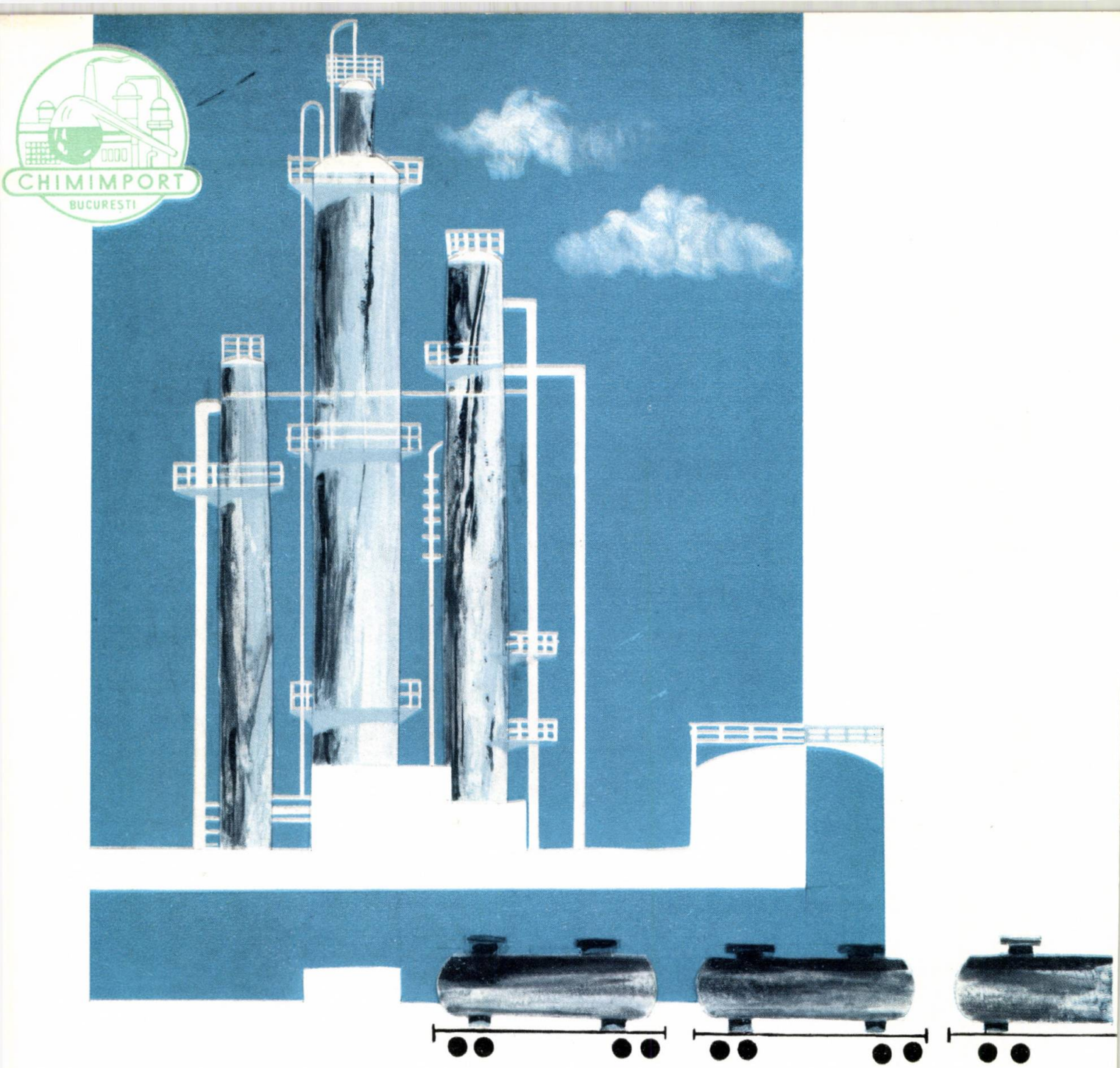
CHRONIK 354

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 358

DOKUMENTIERUNG 359

BUCH — UND ZEITSCHRIFTENBESPRECHUNGEN 364

Inhalt



AROMATIC HYDROCARBONS

FIRST RATE PRODUCTS OF THE RUMANIAN PETROCHEMISTRY

TOLUENE, nitration grade

XYLENE, nitration grade

FRACTIONED XYLENES (ortho, meta and para)

ETHYL BENZENE

Sole exporters in Rumania:

CHIMIMPORT Bucharest

Bd. REPUBLICII, 10 P.O.B. 525
TELEPHONE 16.06.36 TELEX 215

Interpretarea variației proprietăților cu compoziția la sticlele semiconductoare din sistemul V_2O_5—P_2O_5

P. Baltă și V. Velea

Proprietățile semiconductoare ale V_2O_5 sînt cunoscute de mult timp. Încă în 1934, Arseniev și Kurciatov [1] au studiat pentaoxidul de vanadiu policristalin semiconductor.

Prima lucrare asupra sticlelor semiconductoare pe bază de V_2O_5 și P_2O_5 a fost publicată în 1954 [2]. Datorită proprietăților interesante ale sticlelor oxidice semiconductoare, studiul lor a fost abordat de numeroși cercetători, ca: Ioffe [3, 4], Kitaigorodskii [5, 6], Grecianik [7], Nador [8] și alții.

La Catedra de chimia silicaților din Institutul politehnic-București, studiul sticlelor semiconductoare a fost abordat de către autori de circa doi ani. Au fost studiate sticle din sistemul V_2O_5— P_2O_5— As_2O_3 [9], sticle cu TiO_2 și altele.

În această lucrare se prezintă o parte din rezultatele obținute, care pun în evidență aspecte particulare ale variației unora dintre proprietățile semiconductoare în funcție de compoziție în sistemul V_2O_5— P_2O_5. Modul de obținere a sticlelor semiconductoare și de măsurare a proprietăților a fost descris în lucrări anterioare [9, 10, 11].

În figura 1 se prezintă curbele de variație a rezistivității și a energiei de activare* cu compoziția, iar în figura 2 variația forței termoelectromotoare.

Analizînd aceste diagrame se constată existența unei discontinuități pe curbe în dreptul compoziției cu circa 7,5% P_2O_5 și a unei inflexiuni la compozițiile cu circa 15% P_2O_5.

Discontinuitatea de pe curbe la 7,5% P_2O_5 se datorește trecerii de la compozițiile care au cristalizat la răcire, la compozițiile care au putut fi obținute sub formă de sticlă.

Structura P_2O_5 și a V_2O_5 este în mod aparent asemănătoare, ambii oxizi putînd forma în stare de vapori molecule de tipul P_4O_{10}, respectiv V_4O_{10}, sau, în stare solidă, lanțuri de tetraedri PO_4, respectiv VO_4 [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Ionii respectivi au însă proprietăți diferite. Astfel raza ionică la P^{5+} este de 0,34 Å, iar la V^{5+} de 0,59 Å [19]. Capacitatea de polarizare la P^{5+} este de 1,74, iar la V^{5+} de 1,49 [20]. Aceste deosebiri atrag după sine apariția unor proprietăți diferite ale structurilor respective.

Astfel, după Pauling [19] legăturile chimice din rețeaua V_2O_5 au în proporție de 50% un caracter

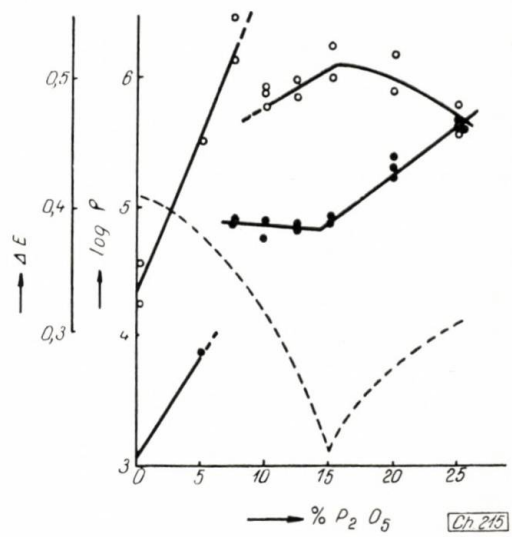


Fig. 1. Dependența rezistivității și a energiei de activare de compoziția sticlelor din sistemul V_2O_5—P_2O_5:
●—log ρ; o —ΔE; — — — curba liquidus.

* Calculată cu ajutorul formulei $\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{2KT}}$, folosind valorile lui ρ pentru 20 și 50°C.

ionic, iar în cazul P_2O_5 numai în proporție de 40%. După clasificarea lui Golutvin [20], P_2O_5 se plasează în domeniul cristalelor cu rețele moleculare, iar V_2O_5 în domeniul cristalelor cu rețele stratificate, mai aproape de cristalele ionice.

Cele menționate explică de ce topiturile celor doi oxizi au proprietăți diferite [21]. V_2O_5 topit este un lichid cu viscozitate mică care pînă în prezent nu a putut fi obținut în stare de sticlă [9, 14]. P_2O_5 topit

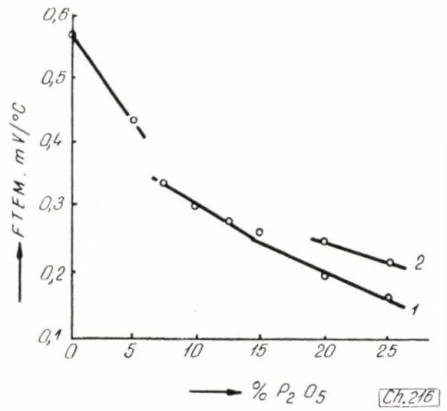


Fig. 2. Dependența FTEM de compoziția sticlelor din sistemul V_2O_5— P_2O_5.

este un lichid mai vîscos, cu o structură moleculară [18, 20] care prin răcire se obține relativ ușor în stare de sticlă [15].

Este interesant de menționat că în cazul acestor doi oxizi se confirmă regula stabilită de A. Winter [22] conform căreia pot forma sticle numai combinațiile ai căror atomi constituenți au în învelișul electronic exterior un anumit număr de electroni *p*. Atomul de oxigen are 4 electroni *p*, fosforul 3, iar vanadiul este lipsit de electroni *p* în învelișul exterior.

Rezultatele autorilor arată că pentru a obține V_2O_5 în stare vitroasă (roentgenamorf), sînt necesare un adaos de cel puțin 7,5% P_2O_5 și o răcire suficient de rapidă.

Inflexiunea curbelor la 15% P_2O_5 se pune în legătură cu eutecticul sistemului, care după Nador [8] este la această compoziție. Determinările efectuate (ATD și roentgen) au permis confirmarea datelor din literatura de specialitate, care arată că în stînga acestei compoziții în sistemul V_2O_5— P_2O_5 apare ca fază de cristalizare primară V_2O_5 [8].

Asupra compusului care apare ca fază de cristalizare primară în dreapta acestei compoziții nu există încă date sigure. Unele dintre determinările efectuate au permis obținerea unor informații indirecte prin intermediul proprietăților sticlelor cu peste 15% P_2O_5. Cu ajutorul curbelor de absorbție în infraroșu, s-a constatat că în aceste sticle există apă legată mai puternic decît în sticlele cu P_2O_5 sub 15%. Determinările de FTEM au arătat că probele cu peste 15% P_2O_5 păstrate în aer absorb apă, și ca urmare valoarea FTEM crește (curba *2* din fig. 2), revenind la valoarea inițială numai după o uscare la circa 110°C.

Considerăm că comportarea diferită a sticlelor cu peste 15% P_2O_5, pusă în evidență indirect prin aceste determinări, se datorește prezenței în aceste sticle a unor structuri vitroase cu proprietăți diferite decît cele din sticlele cu conținut de P_2O_5 sub 15%. Aceste date confirmă faptul că eutecticul sistemului se află la circa 15% P_2O_5.

Ținînd seama de cele menționate, autorii consideră, ca și Demkina [23], că inflexiunea curbelor

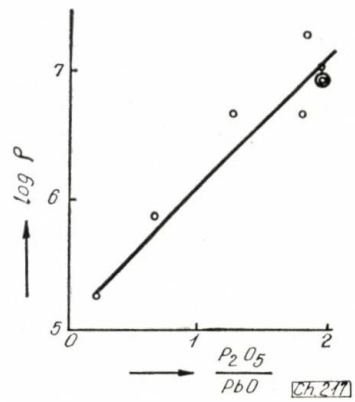


Fig. 3. Variația rezistivității unor sticle din sistemul V_2O_5—P_2O_5—PbO în funcție de raportul P_2O_5/PbO.

« proprietate — compoziție» în dreptul eutecticului se datorește influenței structurii compușilor de cristalizare primară. După părerea autorilor, compusul de cristalizare primară din dreapta eutecticului sistemului V_2O_5— P_2O_5 este P_2O_5.

După cum se știe, în majoritatea sticlelor semiconductoare pe bază de V_2O_5, curentul electric este condus prin electroni, și anume prin trecerea acestora de la V^{4+} la V^{5+}. În mecanismul conducerii curentului electric un rol important îl are carcasa de tetraedri VO_4. Atunci cînd rețelele de VO_4 sînt întrerupte prin intercalarea tetraedrilor de PO_4 conductivitatea scade simțitor. În cazul sticlelor studiate de autori acest efect se constată mai evident la compozițiile cu peste 15% P_2O_5, în care acesta formează probabil structuri vitroase mai dezvoltate, datorită faptului că în acest domeniu al sistemului V_2O_5— P_2O_5 pentaoxidul de fosfor constituie faza de cristalizare primară. Cînd sticlele conțin în afară de V_2O_5 și P_2O_5 și alți oxizi, ca Na_2O, BaO, PbO, autorii consideră că, în topitură, acești oxizi reacționează în primul rînd cu P_2O_5. Structurile vitroase ale fosfaților formați influențează asupra conductivității la fel ca P_2O_5 singur. În cazul cînd raportul P_2O_5/RO_x scade sub o anumită limită, atunci oxizii mono- și bivalenți reacționează și cu V_2O_5, dînd vanadați a căror influență asupra conductivității diferă de cea a fosfaților. În sprijinul celor de mai sus pledează rezultatele obținute de Kitaigorodskii [5] pe sticle din sistemul ternar V_2O_5— P_2O_5— PbO. În figura 3 se prezintă variația rezistivității sticlelor cu PbO în funcție de raportul P_2O_5/PbO (conținutul în V_2O_5 al probelor respective nu diferă cu mai mult de circa 10%). Se constată că la un raport P_2O_5/PbO $\simeq$2 sticlele ternare cu

PbO au rezistivități apropiate de cele ale sticlelor binare cu un conținut asemănător de V_2O_5 (punctul încercuit în figura 3). Cu cît raportul P_2O_5/PbO este mai mic cu atît rezistivitatea este mai redusă.

Bazați pe cele arătate autorii au considerat că este rațional să se lege variația rezistivității sticlelor binare, ternare și cuaternare pe bază de V_2O_5 și P_2O_5 de raportul RO_x/V_2O_5, în care RO_x reprezintă suma oxizilor componenți în afară de V_2O_5 (în procente

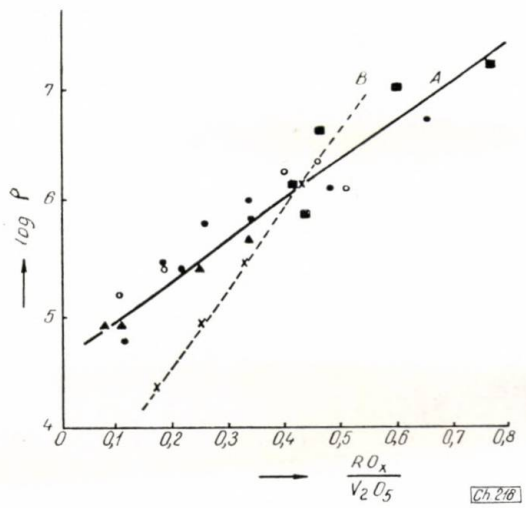


Fig. 4. Dependența rezistivității unor sticle pe bază de V_2O_5 de raportul RO_x/V_2O_5:
■ — date din lucrarea [5]; O — date din lucrarea [3]; ● — date din lucrarea [2]; ▲ — date din lucrarea [9]; x — date din lucrarea [9].

gravimetrice). În figura 4 se constată că în coordonate $\log\rho - \frac{RO_x}{V_2O_5}$ punctele corespunzătoare majorității sticlelor studiate de Kitaigorodskii [5], Ioffe [3, 4], Stanworth [2] și de către autori se plasează în mod evident de-a lungul unei drepte A, punînd în evidență existența unei relații exponențiale de forma: $\rho = \rho_0 e^{K\frac{RO_x}{V_2O_5}}$. Relația este asemănătoare cu cea indicată de Greciank și colaboratorii [7], pentru conductivitatea sticlelor ternare, cu deosebirea că la exponent se află raportul RO_x/V_2O_5, și nu concentrația celui de-al treilea oxid. În aceeași diagramă, dreapta B reprezintă variația rezistivității unor sticle cu As_2O_3, punînd în evidență faptul că înclinația dreptei (respectiv constanta K de la exponent) depinde de natura oxidului formator de rețea introdus în sticle alături de V_2O_5.

Concluzii

1. Se discută particularitățile curbelor « proprietate — compoziție » ale sticlelor semiconductoare din sistemul V_2O_5— P_2O_5, pe baza structurilor celor doi oxizi componenți, a proprietăților ionilor V^{5+} și P^{5+} și a concepțiilor moderne asupra dependenței proprietăților sticlelor de compoziția lor chimică.

2. Pe baza rezultatelor proprii, precum și ale altor autori se deduce o relație care pune în evidență dependența exponențială a rezistivității sticlelor binare, ternare și cuaternare pe bază de V_2O_5— P_2O_5 de raportul RO_x/V_2O_5. Se dau unele indicații asupra limitelor de valabilitate a relației găsite.

Bibliografie

1. Arseniev, A. și Kurciatov, V. În: Jurn. Exp. Teor. Fiz. seria A. 4576, 1934.
2. Baynton, P. L., Rawson, H. și Stanworth, J. E. În: Nature, **104**, nr. 43, 1957.
3. Ioffe, V. A., Patrina, J. V. și Poberovskaia, S. V. În: Stekloobraznoe sostoianie, M-L, 1960, p. 454—456.
4. Ioffe, V. A., Patrina, J. V. și Poberovskaia, S. V. În: Fiz. Tverdovo Telo, **2**, nr. 4, apr. 1960, p. 656.
5. Kitaigorodskii, I. I. și Karpecenko, V. G. În: Steklo i Keramika, nr. 6, iun. 1958, p. 8.
6. Kitaigorodskii, I. I., Frolov, V. K. și Go-Cijen. În: Steklo i Keramika nr. 12, dec. 1960, p. 5.
7. Greciank, L. A., Petrovih, N. V. și Karpecenko, V. G. În: Fiz. Tverdovo Telo **2**, nr. 9, sept. 1960, p. 2 131.
8. Nador, B. În: Steklo i Keramika nr, 10, oct. 1960, p. 18.
9. Baltă, P. și Velea, V. Proprietățile semiconductoare ale unor sticle din sistemul $V_2O_5-P_2O_5-As_2O_3$. În: Bul. Inst. Polit., București, nr. 3, mart. 1963.
10. Oprea, F. și Baltă, P. În: Bul. Inst. Polit. București, **21**, oct.-dec., 1959.
11. Baltă, P. și Oprea, F. În: Revista de Metalurgie nr. 4, apr. 1962, p. 405.
12. Wells, A. F. Structural Inorganic Chemistry, Oxford Clarendon Press, London, 1950, p. 485, 499.
13. Sidorov, T. A. și Sobolev, N. N. Optika i spectroskopiia, **2**, seria 6, 1957, p. 717.
14. Markin, E. P., Obuhov, V. V., Sidorov, T. A., Sobolev, N. N. și Ceremisinov, V. P. Stekloobraznoe sostoianie, M-L, 1960, p. 207.
15. Kolesova, V. A. Optika i spectroskopiia, **2**, nr. 2, febr. 1957, p. 165.
16. Berkowitz, J., Chupka, W. A. și Ingham, M. G. În: The. J. Chem. Phys. **27**, nr. 1, ian. 1957, p. 87.
17. Petrosian, V. P. Elektriceskie svoistva fosfatnih stekol, Erevan, 1961, p. 23.
18. Tarasov, V. Noviie voprosî fiziki stekla, Moskva, 1959, p. 133, 144, 145.
19. Pauling, L. Priroda himiceskoi sviazi, M-L, 1947, p. 71, 77.
20. Golutvin, Iu. M. Teploti obrazovaniia i tipi himiceskoi sviazi v neorganiceskih cristalah, Moskva, 1962, p. 24, 71.
21. Weyl, W. A. și Marboe, E. C. În: The Glass Industry, nr. 2, febr. 1961, p. 76.
22. Winter, A. În: Compt. Rend. de l'Acad. Fr. **240**, nr. 1, ian. 1955, p. 73.
23. Demkina, L. M. Isledovanie zavisimosti svoistv stekol ot ih sostava, Moskva, 1958.

Separarea metalelor comune cu ajutorul acizilor naftenici din soluțiile obținute prin leșierea cenușilor din pirită

Maria Olteanu, Ecaterina Mira și I. Moldovan

Separarea metalelor prin extracție lichid-lichid a fost folosită pînă nu demult ca o metodă comodă de practică analitică.

Metoda constă în faptul că soluția apoasă a sărurilor de metale se aduce în contact intim cu un lichid organic, nemiscibil cu apa, care extrage selectiv metalele din soluția inițială prin diverse mecanisme de preparare. După extracția selectivă a metalului în faza organică și separarea fazelor, este necesar să se treacă din nou metalul din stratul organic în soluție apoasă. Această fază, reextracția, se realizează prin contactul dintre faza organică conținînd metalul cu apă curată, soluție acidă sau alcalină, care separă metalul de solvent, trecîndu-l din nou în fază apoasă. Prin procesul de reextracție, solventul este regenerat și poate fi folosit la o nouă extracție.

Metoda în sine prezintă avantaje net superioare față de orice altă metodă de separare folosită în prezent, prin faptul că se caracterizează printr-un grad foarte mare de selectivitate și o tehnologie simplă, care se pretează la o mecanizare și o automatizare foarte avansate.

Metoda prezintă însă și un mare dezavantaj, și anume prețul de cost ridicat al solvenților organici, ceea ce a făcut ca ea să fie mai greu aplicabilă în practica industrială.

Gradul înalt de selectivitate, posibilitatea de concentrare a soluțiilor, pe de o parte, și prețul ridicat al metalelor rare, pe de altă parte, au permis folosirea acestei metode mai întîi în industria metalurgiei neferoase.

Tehnica nouă simplă și economică care caracterizează această metodă a creat interesul aplicării ei și la separarea metalelor comune. Literatura de specialitate din ultimii ani abundă în articole care descriu lucrări practice privind separarea diverselor metale, de la cele rare pînă la cele comune [1, 2], folosindu-se o gamă întreagă de solvenți, dintre care unii par să fie utilizabili și în industrie.

Astfel, rezultatele lucrărilor experimentale privind separarea metalelor comune cu ajutorul acizilor naftenici [2] sau a altor acizi carboxilici [1] reprezintă un progres în dezvoltarea acestei tehnici și în aplicarea ei industrială.

Minereuri sărace sau materiale reziduale, prin a căror prelucrare se obțin soluții conținînd metale valoroase dar în concentrații mici, pot fi prelucrate comod prin această metodă, obținîndu-se soluții pure și concentrate într-un singur metal.

În lumina acestor observații, autorii au efectuat un studiu de laborator asupra separării metalelor prin extracția lichid-lichid cu acizi naftenici din soluțiile obținute prin extracția sulfurică a cenușilor de pirită

prăjite clorurant în scopul obținerii soluțiilor concentrate și pure din care să se poată separa metalele respective ca atare sau sub alte forme de produse de calitate superioară, la un preț de cost mai scăzut.

Prin prelucrarea cenușilor de pirită prăjite clorurant după procedeul hidrometalurgic Duisburg prin extracție (leșiere) cu soluții sulfurice în scopul obținerii unui minereu corespunzător siderurgiei, se obțin cantități însemnate de soluții sulfurice, conținînd metale neferoase foarte valoroase, ca Zn, Cu, Co, Ni etc.

Compoziția chimică a acestor soluții variază atît cu natura cenușilor cît și cu gradul de prăjire a acestora. În general aceste soluții conțin:

Metal	Cu	Zn	Fe	Na	Co	Ni
g/l	20—30	40—60	0,1—5	70—100	0,01—0,1	0,01—0,1

Atît cuprul cît și zincul, cobaltul, nichelul sînt metale foarte valoroase pentru economia oricărei țări și, de aceea, conținutul acestor soluții a căpătat, din timpuri foarte vechi, importanță industrială.

Prelucrarea industrială a acestor soluții în vederea separării metalelor are la bază separarea cuprului prin cementarea lui cu fier, separarea sulfatului de sodiu prin cristalizare la 0°C și separarea cobaltului, nichelului și zincului prin depunerea lor hidrolitică la diverse *p*H-uri. Deoarece în urma procesului de cementare a cuprului soluțiile se îmbogățesc considerabil în fier, 30—40 g/l, prelucrarea ulterioară a soluției în vederea separării Co, Ni și Zn este mult complicată prin prezența acestuia. De aceea se evită introducerea unei cantități prea mari de fier, efectuîndu-se separarea cuprului prin reducerea sărurilor cuprice la cuproase, parțial solubile, cu ajutorul cementului de cupru; se reușește astfel să se separe circa 60% din cuprul total, iar după cementarea restului de cupru se obțin soluții cu un conținut de fier de circa 10—15 g/l.

Dacă procesul de separare a cuprului prin reducere și cementare decurge în condiții destul de simple, separarea în continuare a Co și Zn prin depunerea lor hidrolitică la diverse valori ale *p*H este o operație extrem de greoaie, necesitînd oxidarea și eliminarea prealabilă a fierului.

Lipsa unor limite nete de separare hidrolitică între aceste metale, Fe, Co, Zn, duce la înglobarea lor unele în altele, avînd drept urmare pierderile unor cantități însemnate și obținerea unor produse impure. Metoda Duisburg este destul de complicată, deoarece folosește operații greoaie, ca oxidări, precipitări, filtrări de precipitate, aparatură voluminoasă și consum mare de energie și se obțin produse de calitate medie, ca cement de cupru cu 70% Cu, sulfat de sodiu decahidrat tehnic, hidroxid de zinc cu 30—40% Zn — produse care necesită o prelucrare pirometalurgică completă ulterioară.

Rezultatele lucrărilor practice efectuate în ultimii ani în domeniul separării cu ajutorul extracției lichid-lichid au dus la concluzia că separarea metalelor din soluții se poate face mai comod, folosind un flux tehnologic mult mai simplu, cu aparatură simplă și redusă ca volum și, totodată, cu obținerea unor produse de calitate superioară.

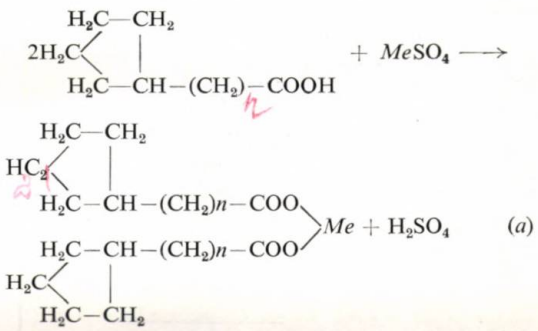
Literatura de specialitate [1, 2] arată că metale, ca Zn, Cu, Ni, pot fi ușor separate din soluții similare cu ajutorul unor solvenți organici ieftini, acizii carboxilici în soluții de petrol. Se obțin soluții concentrate și pure, care pot fi prelucrate fie la săruri pure, fie la metale, pe cale electrolitică.

Necesitățile crescînde de cupru și zinc, precum și de sulfat de sodiu impun rezolvarea problemei separării lor din orice materie primă și pe cale cît mai economică.

Din aceste considerente, autorii au efectuat prelucrarea soluțiilor sulfurice obținute prin leșierea cenușilor de pirită prăjite clorurant, în vederea separării metalelor prin extracția lichid-lichid cu ajutorul soluțiilor de acizi naftenici în petrol.

Din datele din literatura de specialitate, mecanismul acestui proces pare a fi constituit din următoarele faze:

Extracția, care se caracterizează printr-o reacție chimică bazată pe schimb ionic între acizii naftenici și sarea de metal cu formarea naftenaților metalici după reacția:

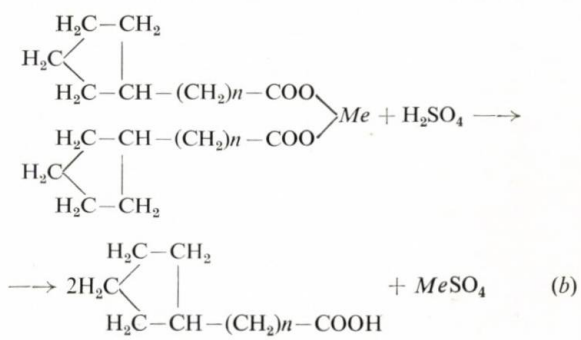


(*a*)

S-a constatat că echilibrul reacției de schimb ionic depinde de caracterul metalelor care reacționează. Metalele care au un produs de solubilitate mic al hidroxizilor, adică o valoare mică a *p*H-ului de hidroliză, au o viteză mai mare de reacție față de cele care au un produs de solubilitate mare al hidroxizilor, adică un *p*H mai mare de hidroliză. Seria în care se situează metalele, în funcție de capacitatea lor de a trece în faza organică pe baza reacției de schimb, coincide cu seria metalelor situate în ordinea crescîndă a *p*H-ului precipitării hidroxizilor lor: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}.

Astfel, acizii naftenici reacționează cu metalele sub formă de hidroxizi sau carbonați.

Reextracția se caracterizează prin trecerea metalului din faza organică în faza apoasă, prin scindarea naftenaților în mediu acid, cînd are loc reacția inversă:



(*b*)

Gradul de separare este în funcție de viteza primei reacții (*a*), dar mai ales de gradul de solubilitate al naftenaților metalici în petrol.

În literatura de specialitate se menționează că atît reacția (*a*) cît și (*b*) au loc stoechiometric. Totuși, pentru realizarea procesului în bune condiții, respectiv pentru realizarea unei separări ușoare a celor două faze, organică și apoasă, este necesar să se folosească soluții de 0,1—1 mol acizi naftenici/l petrol. Concentrații mai mari de 0,25—0,3 mol naftenat metalic/l petrol duc la formarea amestecurilor vîscoase care se separă foarte greu sau de loc.

Încercări experimentale

Scopul încercărilor de laborator a fost de a se stabili un flux tehnologic care să permită separarea metalelor Cu, Zn și a sulfatului de sodiu, cu randamente maxime, din leșiile sulfurice prin extracția lichid-lichid cu ajutorul soluțiilor de acizi naftenici în petrol.

Cercetarea a urmărit studierea comportării leșiilor la prelucrare prin această metodă, gradului de selectivitate realizat și, eventual, aspectului economic al acestei aplicații.

Pentru studiu s-a folosit o soluție concentrată de la secția decuprare a Uzinelor de îngrășăminte chimice-Valea Călugărească, obținută prin extracția (leșierea) cu soluții slab sulfurice a cenușilor de pirită prăjite clorurant. Soluția a avut conținutul următor:

Metal	Cu	Zn	Na	Fe
g/l	21,5	53,6	84	1,26

Pentru extracție s-au folosit soluții de acizi naftenici în petrol, în concentrație de 1 mol acizi naftenici/l petrol.

Tipul de acizi naftenici folosit a fost un amestec de fracțiune de petrol și fracțiune de motorină tip C, cu indice de aciditate mic, 160—180.

Pentru prima etapă de lucrări s-a urmărit numai separarea cuprului, zincului și sulfatului de sodiu.

Pe baza datelor din literatura de specialitate [2] s-a propus un flux tehnologic cuprinzînd separarea cuprului la pH = 6, separarea zincului la pH = ~ 8 și separarea sulfatului de sodiu care rămîne în soluția reziduală (fig. 1).

În desfășurarea lucrărilor s-au urmărit:

1. Variația randamentului de separare a metalelor în funcție de:

— pH-ul soluției apoase;

— timpul de reacție;

— raportul celor două faze *O*/*A* (organic/anorganic);

— temperatura de reacție.

2. Concentrația finală a soluțiilor în funcție de concentrația și cantitatea de soluție de H_2SO_4 folosită la descompunerea naftenaților metalici.

3. Puritatea soluțiilor finale.

S-a lucrat discontinuu pe probe de 200 și 500 ml soluție, conținînd metalele de separat.

Modul de lucru a fost următorul:

1. Separarea cuprului

O probă de soluție *1*, conținînd cupru, zinc și sulfat de sodiu, s-a adus la o valoare de pH între 5 și 6 prin adaos de sodă. S-a format un amestec de carbonați bazici care s-a tratat cu un volum de soluție de acizi naftenici. S-a agitat energic un timp, după care amestecul s-a lăsat în repaus la cald (70°C) pentru separarea fazelor. Stratul inferior constituit din soluția apoasă lipsită de cupru *2* s-a evacuat și s-a analizat.

Stratul superior de culoare verde-închis, constituit din naftenat de cupru, s-a supus reextracției prin tratarea cu un volum de soluție sulfurică de o anumită concentrație, s-a agitat energic un timp, după care a fost lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior constituit din soluție apoasă de sulfat de cupru *2'* s-a evacuat și s-a analizat.

Stratul superior format din soluție de acizi naftenici s-a folosit la o nouă extracție de cupru.

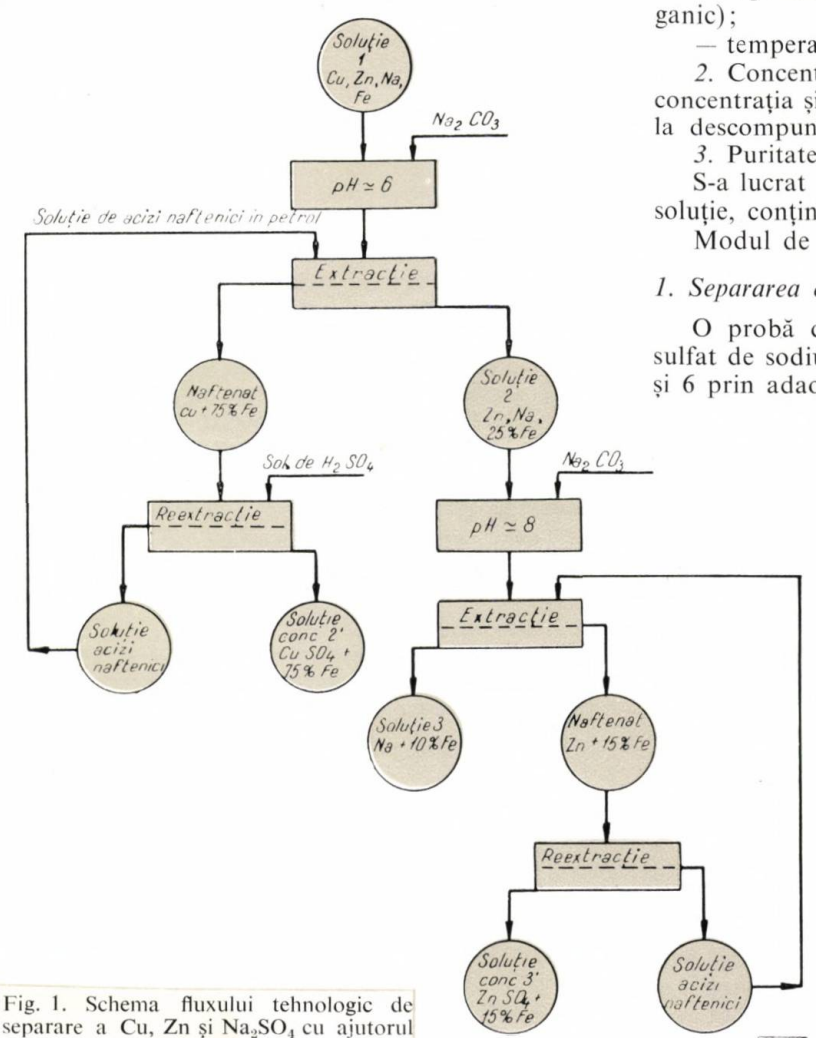


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de separare a Cu, Zn și Na_2SO_4 cu ajutorul acizilor naftenici.

2. Separarea zincului

Soluția *2*, conținînd zinc și sodiu, s-a adus la un *p*H între 7 și 8 cu adaos de sodă, iar suspensia de carbonați bazici s-a tratat cu un volum de soluție de acizi naftenici, s-a agitat puternic un timp pentru a extrage zincul, după care s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior, format din soluția apoasă lipsită de cupru și zinc și conținînd sulfatul de sodiu *3*, s-a evacuat și s-a analizat.

Stratul superior de culoare brună, constituit din naftenat de zinc, s-a supus reextracției prin tratare cu un volum de soluție sulfurică de o anumită concentrație, amestecul s-a agitat energic un timp, după care s-a lăsat în repaus pentru separarea fazelor.

Stratul inferior format din soluție concentrată de sulfat de zinc *3'* s-a evacuat și s-a analizat.

Stratul superior format din soluția de acizi naftenici recuperați s-a folosit la o nouă extracție de zinc.

S-au separat astfel trei soluții: o soluție concentrată de $CuSO_4$, *2'*, o soluție concentrată de $ZnSO_4$, *3'*, și o soluție, *3*, în care s-a acumulat tot sulfatul de sodiu aflat inițial în soluție și rezultat în urma neutralizării soluției de sulfați metalici cu sodă.

Ambele operații de extracție și reextracție au fost efectuate în pîlnii de separare.

În tabelele 1 și 2 sînt date condițiile de lucru și rezultatele obținute prin efectuarea acestor lucrări.

Din rezultatele obținute și arătate în tabele se poate vedea că metalele studiate pot fi separate prin extracție lichid-lichid cu randamente de peste 90%.

Procesul este influențat de o serie de factori dintre care cei mai importanți sînt *p*H-ul la care se efectuează extracția și valoarea raportului celor două faze organică/ anorganică (*O*/*A*), considerat în volume.

Valoarea *p*H-ului s-a măsurat cu ajutorul hîrtiei indicatoare Lyphan.

Se observă că în cazul probelor mici (200 ml soluție) dacă se efectuează extracția cuprului la o valoare de *p*H cuprinsă între 5 și 5,5 se realizează în prima extracție o separare de cupru de 90—92% și o separare de zinc de 6—10% din soluție. Se obțin astfel în urma celor două extracții o soluție concentrată de $CuSO_4$ cu un conținut de zinc de 11—15 g/l și o soluție concentrată de $ZnSO_4$ cu un conținut de cupru de 4 g/l.

În cazul acelorași probe, dar efectuînd extracția cuprului în domeniul de *p*H 5,5—6 se realizează o extracție de 98% cupru și de 10—15% zinc din soluție. Se obțin astfel o soluție concentrată de $CuSO_4$ cu un conținut mai mare de zinc, 10—28 g/l, și o soluție concentrată de $ZnSO_4$ cu un conținut mai redus de cupru, 0,5—1 g/l.

Trecînd la probe mai mari (500 ml soluție), s-a obținut un grad de selectivitate mai bun. Astfel, efectuînd extracția cuprului în primul domeniu de *p*H, 5—5,5, s-au realizat o separare de cupru de 90—95% din soluție și, concomitent, o separare de zinc de 2—4% din soluție, obținîndu-se, după ambele extracții, cupru și zinc, o soluție concentrată de $CuSO_4$ cu un conținut de zinc de 3—7 g/l și o soluție concentrată de $ZnSO_4$ cu un conținut de cupru de 2—3 g/l.

Tabela 1

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A CUPRULUI ÎN FUNCȚIE DE VARIAȚIA RAPORTULUI DE FAZE, *p*H-ului ȘI TIMPULUI DE REACȚIE

Numărul probei	Cantitatea de probă, ml	*p*H	Raport de faze, *O*/*A*	Timp de reacție, h	Randament de separare, %	
					Cu	Zn
1	200	6	1/2	1	fazele nu s-au separat	
2	200	6	1/1	1	74	10
3	200	6	2/1	1	98,9	14
4	200	5,1	2/1	1	90,1	2
5	200	5,3	2/1	1	92,3	5
6	200	5,5	2/1	1	95,5	9
7	200	5,7	2/1	1	96,1	12
8	200	5,9	2/1	1	98,2	16
9	200	6,1	2/1	1	99,1	18
10	200	6	2/1	1/4	76	13
11	200	6	2/1	1/2	99,1	18
12	200	6	2/1	1	99,3	22
13	500	5,1	2/1	1/2	68	1
14	500	5,1	2/1	1	94	3
15	500	5,3	2/1	1	94,5	3,5
16	500	5,5	2/1	1	95,1	6
17	500	5,7	2/1	1	95,3	6,1
18	500	5,9	2/1	1	97	8,3
19	500	6,1	2/1	1	99,5	10

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A ZINCULUI ÎN FUNCȚIE DE VARIAȚIA RAPORTULUI DE FAZE, *p*H-ului ȘI TIMPULUI DE REACȚIE

Nr. probei	Cantitatea de probă, ml	*p*H	Raport de faze, *O*/*A*	Timp de reacție, h	Randament de separare, %	
					Zn	Na
1	200	8,0	0,5/1	1/2	62	9
2	200	8,0	0,5/1	1	64,5	12
3	200	8,0	1/1	1/2	99,8	16
4	200	7,6	1/1	1/2	90	2
5	200	7,8	1/1	1/2	97	5
6	200	8,0	1/1	1/2	99,7	15
7	200	8,2	1/1	1/2	99,9	22

Lucrînd în al doilea domeniu de *p*H s-au realizat prin extracția cuprului o separare de cupru de 98—99% și o separare de 8—12% zinc din soluție, obținîndu-se în urma celor două extracții o soluție concentrată de $CuSO_4$, dar cu un conținut mai mare de zinc, 14—15 g/l, și o soluție concentrată de sulfat de zinc cu un conținut redus de cupru, 0,5—1 g/l.

Este indicată efectuarea extracției cuprului în primul domeniu de *p*H, cînd se pot obține o soluție concentrată de $CuSO_4$ cu un conținut foarte redus de zinc și o soluție concentrată de $ZnSO_4$ cu un conținut mai mare de cupru; acesta poate fi ușor separat prin cementarea lui cu zinc.

În privința separării zincului, extracția lui trebuie să se efectueze la un *p*H de 7,5—7,8 cînd se separă peste 95%. Lucrînd la o valoare mai mare de *p*H se formează naftenatul de sodiu solubil în faza apoasă, necesitînd apoi o acidulare a soluției de sulfat de sodiu pentru recuperarea acizilor naftenici.

Deoarece fierul a fost în cantitate mică, 1,6 g/l, s-a făcut numai detectarea lui, constatîndu-se că trece

Tabela 3

GRADUL DE REPARTIZARE A METALELOR ÎN FUNCȚIE DE VARIAȚIA *p*H-ului ȘI COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SOLUȚIILOR CONCENTRATE OBȚINUTE

Cantitate de probă	Soluția concentrată	Repartiția metalelor, %				Compoziția chimică a soluțiilor			
		Cu	Zn	Na	Fe	Cu	Zn	Na	Fe
		*p*H = 5,1							
200 ml	$CuSO_4$	90,00	6,00	0,80	75,00	60,00	11,00	2,00	4,00
	$ZnSO_4$	9,00	90,00	5,00	10,00	4,00	130,00	10,00	0,40
	Na_2SO_4	1,00	4,00	94,20	15,00	0,20	0,22	75,00	0,024
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 5,4							
	$CuSO_4$	92,00	10,00	1,30	72,00	60,00	15,00	3,00	3,00
	$ZnSO_4$	8,00	85,00	4,00	11,00	4,00	130,00	8,00	0,40
	Na_2SO_4	0,00	5,00	94,70	17,00	0,00	0,28	75,00	0,02
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 5,7							
	$CuSO_4$	97,00	11,00	2,60	78,00	60,00	20,00	6,00	4,00
	$ZnSO_4$	3,00	85,00	7,50	10,00	1,00	130,00	8,00	0,40
	Na_2SO_4	0,00	4,00	89,90	12,00	0,00	0,22	71,90	0,016
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 6,0							
	$CuSO_4$	98,50	15,00	5,00	82,00	60,00	28,00	12,00	4,00
	$ZnSO_4$	1,00	80,00	12,00	8,00	0,50	130,00	24,00	0,30
	Na_2SO_4	0,50	5,00	83,00	10,00	0,10	0,28	67,00	0,016
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
500 ml		*p*H = 5,1							
	$CuSO_4$	93,00	2,00	0,30	85,00	60,00	3,00	0,80	4,00
	$ZnSO_4$	7,00	92,00	3,20	7,00	3,00	130,00	6,00	0,30
	Na_2SO_4	0,00	6,00	96,50	8,00	0,00	0,33	77,00	0,012
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 5,4							
	$CuSO_4$	95,00	4,00	1,10	80,00	60,00	7,00	2,00	4,00
	$ZnSO_4$	5,00	94,00	5,50	18,00	2,00	130,00	11,00	0,30
	Na_2SO_4	0,00	2,00	93,40	12,00	0,00	0,11	75,00	1,012
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 5,7							
	$CuSO_4$	98,00	8,00	1,80	79,00	60,00	14,00	5,00	4,00
	$ZnSO_4$	2,00	88,00	5,20	19,00	1,00	130,00	10,00	0,30
	Na_2SO_4	0,00	4,00	93,00	12,00	0,00	0,22	74,00	0,018
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00				
		*p*H = 6							
	$CuSO_4$	99,00	10,00	4,10	82,00	60,00	15,00	10,00	4,00
	$ZnSO_4$	1,00	85,00	9,30	6,00	0,50	130,00	17,00	0,2
	Na_2SO_4	0,00	5,00	86,60	12,00	0,10	0,28	69,00	0,018
	Total	100,0	100,000	100,00	100,00				

în marea lui majoritate, peste 75%, în soluția de sulfat de cupru, 10% în soluția de zinc și 15% în soluția de sulfat de sodiu.

În ceea ce privește raportul de faze s-a constatat că în cazul extracției cuprului trebuie să se folosească un exces de fază organică de două ori mai mare, adică $O/A = 2/1$, și să se efectueze separarea fazelor la cald (60—70°C). Reacția de formare a naftenaților având loc între un component lichid—acizii naftenici— și un component solid — carbonații — amestecul trebuie bine agitat, formîndu-se altfel emulsii care nu pot fi descompuse decît la cald. Lucrînd la un raport de faze mai mic, extracția nu s-a putut realiza.

În cazul zincului o extracție foarte bună s-a putut realiza la raportul de faze $O/A = 1/1$, iar separarea fazelor s-a efectuat ușor fără încălzire.

S-a observat că procesul de extracție merge cu atît mai greu cu cît soluțiile apoase sînt mai concentrate în metale.

În ceea ce privește pierderile de acizi naftenici, s-a observat că ele se datoresc atît formării naftenaților de sodiu, cînd *p*H-ul de extracție a zincului depășește valoarea 7,9—8, cît și diverselor manipulări. De aceea, *p*H-ul de extracție a zincului nu trebuie să depășească valoarea 8. În general se apreciază aceste pierderi la circa 4 kg/t metal.

Datorită faptului că reacția are loc cu efervescență, amestecarea suspensiei de carbonați bazici cu soluția de acizi naftenici trebuie făcută în cantități mici și sub agitare continuă, pentru a se evita o spumare prea intensă.

Timpul de reacție pentru extracție a variat în funcție de mărimea probei; dacă pentru probele de 200 ml soluție el a fost de o jumătate de oră, pentru cele mari a fost de o oră. Timpul de reacție trebuie verificat pe probe mai mari.

Pentru reextracție, timpul a fost mult mai scurt, 10 min pentru probele mici și 20 min pentru cele mari.

Concentrația soluției sulfurice este în funcție de concentrația finală dorită. Scindarea se poate face cu orice concentrație de acid; mai practic și mai economic este să se facă reextracția cu soluții de concentrații mari ce permit obținerea de soluții de concentrație maximă în metale. Astfel, în final, s-a lucrat cu soluție de 15% H_2SO_4 pentru reextracția cuprului, cînd s-au obținut soluții concentrate de $CuSO_4$ cu un conținut de 60 g/l Cu, și cu 25% H_2SO_4 pentru reextracția zincului, cînd s-a obținut o soluție de $ZnSO_4$ cu un conținut de 130 g/l Zn.

Consumul de acid sulfuric a fost însă 200% față de cel necesar stoechiometric.

Efectuîndu-se o probă de reextracție a zincului și cuprului în sistem continuu într-o coloană prevăzută cu un agitator, soluțiile de $CuSO_4$ și $ZnSO_4$ au fost recirculate pînă la epuizarea totală a acidului sulfuric, ajungîndu-se la concentrații foarte mari, 90 g/l Cu și 180 g/l Zn, și la un consum exact stoechiometric de H_2SO_4.

Soda folosită pentru corectarea *p*H-ului se poate recupera total sub formă de sulfat de sodiu acumulat în ultima soluție *3* în care conținutul de sulfat de sodiu depășește 200 g/l. Din această soluție sulfatul de sodiu poate fi ușor obținut prin anhidrizare în atomizor.

Din soluția concentrată de $CuSO_4$, cuprul se poate separa fie prin cementare, fie prin electroliză.

Din soluția de $ZnSO_4$, zincul se poate separa ca zinc metalic pe cale electrolitică sau ca sulfat de zinc, sub formă de cristale sau soluție ca atare, produs foarte necesar la fabricarea fungicidului carbadin.

Consumul specific de materiale raportat la tona de metal este:

Sodă	2,5 t.
H_2SO_4	1,5 t.
Acizi naftenici	10 kg.
Petrol	100 kg.

Metoda de separare este simplă și comodă, necesitînd un număr redus de faze de lucru și o durată de timp scurtă; de asemenea, operațiile de oxidare a fierului, precipitările și filtrările au fost înlocuite cu operații simple de extracție și reextracție pe bază de separări de faze care au loc într-un timp incomparabil mai scurt.

Ca produse finale s-au obținut soluții foarte concentrate de săruri, care pot fi ușor și economic prelucrate, prin cele mai moderne metode de lucru.

Pentru realizarea unui grad de selectivitate mai înalt este necesară efectuarea extracției în sistem continuu cînd se va putea asigura un număr infinit de stadii de extracție care vor putea fi controlate cu ușurință.

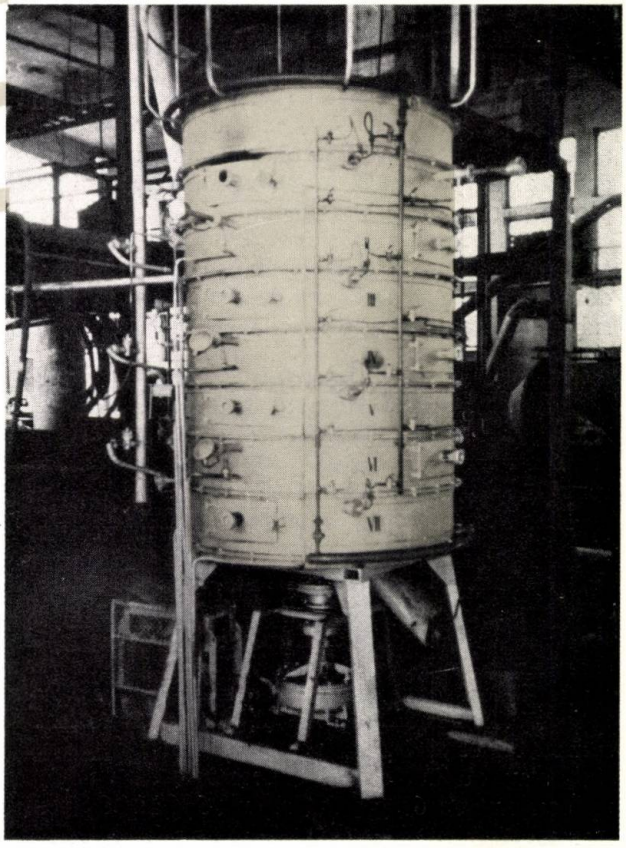
După cum se indică în literatura de specialitate, pentru realizarea extracției în flux continuu există multe tipuri de utilaje, toate având dimensiuni mici și productivități de lucru foarte mari.

Bibliografie

1. *** Bazele metalurgiei, vol. I. Metalurghizdat, Moscova, 1961.
2. Fletcher, A. W. și Wilson, J. C. În: Bull. of Inst. of Mining and Met. nr. 3, mart. 1961, p. 355.
3. Fletcher, A. W. și Wilson, J. C. În: Bull. of Inst. of Mining and Met., nr. 5, mai 1962, p. 492.
4. Jeffreys, G. V. În: Chem. and Progress Eng. **43**, nr. 3, mart. 1962, p. 117.
5. Rogers, V. A. În: Chem. Eng. Prog., **52**, 1956, p. 515.

DEZARSENIEREA CONCENTRATELOR PIRITOASE PE CUPTOR POLIETAJAT

R. Bădoiu, Georgeta Alterescu
și T. Duduță



Cuptor polietajat pentru dezarsenierea piritelor.

Dezvoltarea rapidă și într-un ritm susținut a economiei socialiste necesită o sporire însemnată a rezervelor industriale de substanțe minerale utile și, în primul rînd, a rezervelor de minereuri de fier.

În această a doua categorie de minereu de fier se situează și cenușile de pirită care rezultă în cantități considerabile în industria acidului sulfuric și care pînă în prezent n-au putut fi valorificate în siderurgie din cauza conținutului lor în metale neferoase.

Prelucrarea complexă a acestor cenuși cu extragerea și valorificarea metalelor neferoase, pe de o parte, și folosirea reziduului ca minereu de fier, pe de altă parte, prezintă o importanță deosebită pentru economia națională.

În general piritele și concentratele piritoase care constituie materia primă pentru industria acidului sulfuric și pentru cenuși mai conțin în afară de impuritățile semnalate și cantități mici de compuși de arsen care, dacă nu sînt îndepărtați în prealabil, fac imposibilă utilizarea în siderurgie a cenușilor chiar dacă celelalte elemente au fost extrase.

Prăjirea directă a minereurilor arseno-sulfuroase cu prelucrarea gazelor obținute la fabricarea acidului sulfuric prezintă dificultăți mari. În alternativa că prăjirea se conduce astfel ca arsenul să rămînă în cenușă, aceste dificultăți dispar sau devin minore, apare în schimb imposibilitatea folosirii cenușii de pirită ca minereu în siderurgie. Acest deșeu format în general din oxid de fier destul de pur poate fi utilizat, după aglomerare, în furnale. Conținutul de fier care depășește uneori 65% permite îmbogățirea patului de fuziune. Sulful care se găsește totdeauna în cenușă nu ridică probleme de nerezolvat, deoarece în furnal se continuă desulfurarea, iar prin adaos de sodă în fontă se poate face o purificare suplimentară.

Arsenul este o impuritate frecventă în pirite. El se găsește cel mai frecvent sub formă de arseniuri (compuși binari) sau arseno-sulfuri (compuși ternari).

Dintre acestea, arseno-sulfura de fier (FeAsS), cunoscută sub numele de mispikel sau arseno-pirită, este cea mai importantă. Dacă prăjirea piritelor nu se face în condiţii speciale, atunci arsenul rămîne în cenuşi şi va fi regăsit aproape cantitativ în fontă şi chiar în oţel. Prezenţa arsenului face metalul casant atît la cald cît şi la rece, şi de aceea normativele limitează riguros conţinutul lui în cenuşă, care trebuie să fie sub 0,1 %.

Sînt cunoscute diferite procedee pentru îndepărtarea arsenului din pirite. Toate procedeele se bazează pe marea volatilitate a arsenului metalic şi a compuşilor săi cu oxigenul şi sulful. Aparent, îndepărtarea arsenului nu părea să pună probleme tehnologice greu de rezolvat. Pe parcurs, însă, s-a constatat că prin prăjirea piritelor în curent puternic de aer eliminarea este anevoioasă sau nu are loc. În această privinţă s-au făcut progrese apreciabile abia după ce s-a constatat că oxidarea sulfurilor de arsen — forma în care se găseşte arsenul în pirite — nu se datoreşte numai excesului de aer, ci şi reacţiei dintre sulfura de arsen şi oxidul feric, cînd rezultă arseniatul de fier, termostabil, care rămîne fixat în cenuşă. Pe de altă parte, unele cercetări au demonstrat că separarea arsenului este cu atît mai avansată cu cît excesul de aer este mai mic şi cu cît gradul de oxidare a materialului prăjit se apropie mai mult de forma magnetit.

Aceste observaţii duc la concluzia că arseniatul de fier se formează numai atunci cînd presiunea parţială a oxigenului în fază gazoasă este atît de ridicată încît fierul să se oxideze la Fe_2O_3. Se poate considera că arseniatul de fier se formează conform reacţiei:

$$Fe_2O_3 + As_2O_3 + O_2 \longrightarrow 2\,FeAsO_4.$$

Aşadar, pentru o bună separare a arsenului trebuie luate în consideraţie condiţiile în care prăjirea să poată fi condusă astfel încît să se formeze magnetitul. Totuşi, atmosfera poate fi oxidantă atîta vreme cît contactul aerului cu pirita nu duce la creşterea cantităţii de fier feric, iar timpul trebuie să fie cu totul suficient pentru distilarea sulfurii de arsen, care practic este instantanee.

În ceea ce priveşte condiţionarea atmosferei în instalaţia de prăjire, indiferent de tipul ales, metodele se pot grupa astfel:

— prăjirea în atmosferă inertă (N_2, CO_2 etc.);

— reciclarea unei părţi din gazele de ardere într-o anumită zonă a cuptorului;

— insuficienţa de aer.

Instalaţia experimentală a fost prevăzută cu toate utilajele necesare încercărilor, conform celor trei posibilităţi menţionate. Încercările au fost începute şi definitivate prin varianta cu insuficienţă de aer, deoarece este cea mai simplă, din punct de vedere tehnic, iar pentru transpunerea la scară industrială nu implică nici o modificare a actualelor instalaţii.

Încercări experimentale

Utilaje. Încercările pentru stabilirea parametrilor convenabili unei îndepărtări avansate a arsenului din concentratele piritoase s-au făcut pe un cuptor mecanic de tip VHZ proiectat şi realizat în cadrul Institutului de cercetări chimice.

Datele constructive şi tehnologice au fost:

Debitul de alimentare, kg/24 h	500—1 500
Turaţia axului, rot/min	0,5
Diametrul interior, mm	1 000
Diametrul exterior, mm	1 400
Suprafaţa unei vetre, m^2	0,68
Suprafaţa totală de prăjire, m^2	4,66
Înălţimea unui etaj, mm	276
Numărul etajelor de prăjire	7
Etajul de uscare	1
Diametrul axului, mm	160
Diametrul braţelor, mm	50

Cuptorul este confecţionat din şapte tronsoane metalice exterioare din tablă OL de 2 mm, racordată prin flanşe de fier cornier 50/50/2 mm. Aceste tronsoane sînt dublate la interior cu tronsoane din beton refractar, cu diametrul de 1 000 mm, grosimea de 60 mm şi înălţimea de 270 mm.

Între tronsoanele metalice şi cele de beton refractar există un strat de praf de diatomită cu grosimea de 140 mm, care asigură o bună izolaţie termică.

Vetrele de prăjire au diametrul de 1 380 mm şi grosimea de 60 mm, fiind confecţionate tot din beton refractar.

Deschiderea gurilor de trecere a materialului de pe un etaj pe altul este de aproximativ 0,1 m^2.

Axul este confecţionat din ţeavă de V2A cu diametrul de 160 mm şi cu lungimea de 2 500 mm, în interiorul căreia se află o altă ţeavă OL cu diametrul de 75 mm.

Braţele sînt construite din ţeavă de V2A cu diametrul de 50 mm şi lungimea de 450 mm, pe care se află sudaţi suporţii de fixare a dinţilor. Interiorul braţului este completat cu o ţeavă OL cu diametrul de 20 mm, necesară circulaţiei forţate a aerului de răcire.

Dinţii realizaţi din tablă de V2A de 10 mm pot fi montaţi şi demontaţi chiar în timpul funcţionării cuptorului.

Acţionarea cuptorului este asigurată de un motor electric cu turaţia de 900 rot/min, prin intermediul unui sistem de transmisie şi reducţie de ture, compus din două etaje.

Răcirea axului şi braţelor se face cu aer furnizat, în condiţii normale de funcţionare, de către un ventilator ($Q = 670\ Nm^3/h$ şi 500 mm col. H_2O, consum de aer 300 Nm^3/h).

Introducerea aerului de răcire ca şi evacuarea lui se fac pe la partea superioară a axului. Temperatura aerului de răcire este de 80—100°C.

Fiecare etaj mai este prevăzut cu:

— două uşi de vizitare, dispuse diametral, confecţionate din tablă de 5 mm, căptuşite cu un strat de 100 mm beton refractar. Uşile sînt completate cu vizor şi rozete pentru admisia aerului necesar combustiei;

— două arzătoare de gaz metan pentru completarea regimului termic al cuptorului;

— termocuplu de Ni-Ni-Cr pentru măsurarea temperaturii gazelor;

— sondă pentru probe de gaze necesară analizelor.

Evacuarea gazelor se face de pe etajul I printr-o conductă cu diametrul de 150 mm fie printr-un sistem de desprăfuire, fie prin tiraj natural pe aceeaşi conductă înălţată la circa 9 m deasupra cuptorului.

Sistemul de alimentare şi dozare se compune dintr-un buncăr cu diametrul de 400 mm, înălţimea

de 750 mm, două etajere de transport 120/150 mm, montate pe cele două braţe ale etajului de uscare, şi un excentric de etanşare şi dozare, confecţionat din tablă V2A.

Tabloul de comandă AMC are aparate pentru: indicarea şi înregistrarea temperaturilor pe fiecare etaj; indicarea presiunilor pe fiecare etaj şi în diverse puncte pe circuitul gazelor şi pentru analiza gazelor.

Desprăfuirea se efectuează în două etape: *a)* desprăfuirea uscată; *b)* desprăfuirea umedă, combinată cu instalaţia pentru captarea gazelor.

Încercări semiindustriale

Lucrările au fost efectuate avînd ca materie primă trei categorii de concentrate piritoase:

I. Amestec de concentrate piritoase complexe, fin concrescute.

II. Rest de pirite — un amestec de concentrate piritoase din toate zăcămintele din ţară care sînt luate în consideraţie pentru producţia de acid sulfuric.

III. Amestec ponderat de rest de pirite şi concentrat piritos complex, fin concrescut.

ANALIZA CHIMICĂ A MATERIILOR PRIME

	Conţinut, %						
	SiO_2	Fe	Pb	Cu	Zn	S_{tot}	As
Concentrat piritos complex fin concrescut	4,20	45,5	0,8	0,7	1,40	45,6	0,6
Rest de pirite	4,15	44,8	0,9	0,5	1,33	47,2	0,4
Concentrat piritos complex fin concrescut şi rest de pirite	4,15	45,3	0,84	0,6	1,40	46,8	0,55

ANALIZA GRANULOMETRICĂ

Materii prime	Conţinut, %					
	+0,2	+0,1	+0,08	+0,071	+0, 6	−0,06
Concentrat piritos complex fin concrescut	6	8,6	11,6	7,6	8,6	57,6
Rest de pirite	5	8,8	11,2	8,2	10,4	56,4
Concentrat piritos complex fin concrescut şi rest de pirite	5,4	8,8	11,6	8,0	10,2	56,0

Greutate volumetrică 2,19 kg/l netasat şi 2,43 kg/l tasat.

Materialul a avut o umiditate iniţială de 7—8%, umiditate care a împiedicat alimentarea constantă a cuptorului atît în faza experimentală cît şi în încercările pe cuptoare industriale. Din acest motiv pirita a fost uscată înainte de a fi introdusă în buncărul de alimentare. Din buncăr pirita este dozată cu ajutorul a doi racleţi cu etajeră montaţi pe cele două braţe şi trecută pe etajul de uscare.

În centrul vetrei de uscare pirita cade prin intermediul unui excentric dozator pe o etajeră de repartizare, şi apoi pe etajul I de prăjire, unde începe să ardă.

Trecerea de pe un etaj pe altul este realizată de racleţii montaţi convenabil pe braţele fiecărui etaj. Evacuarea piritei arse şi dezarseniate se face pe etajul VII printr-o gură laterală prevăzută cu clapete de închidere.

Date experimentale

Încercările s-au efectuat pornind de la condiţiile existente de prăjire normală a piritelor în ceea ce priveşte regimul termic şi indicele de productivitate al cuptoarelor.

În tabela 1 este redată variaţia conţinutului de arsen în cenuşă în funcţie de compoziţia gazelor.

Tabela 1

VARIAŢIA CONŢINUTULUI DE ARSEN ÎN CENUŞĂ, FUNCŢIE DE COMPOZIŢIA GAZELOR

Nr. crt.	Pirită		Cenuşă		Analiza de gaze
	S, %	As, %	S, %	As, %	SO_2
1	46,9	0,55	1,90	0,118	6,5
2	46,9	0,55	2,45	0,112	7,0
3	46,9	0,55	3,15	0,113	7,5
4	46,9	0,55	3,30	0,104	7,8
5	47,5	0,56	3,50	0,097	8,4
6	47,5	0,56	3,50	0,078	8,6
7	47,5	0,56	3,95	0,069	9,2
8	47,5	0,56	3,95	0,059	9,6
9	47,5	0,56	4,20	0,050	10,2
10	47,5	0,56	5,20	0,041	11,0
11	47,5	0,56	4,50	0,031	11,4
12	47,5	0,56	4,50	0,026	11,6
13	47,5	0,56	4,50	0,010	12,0
14	47,5	0,56	4,50	0,006	12,4

Conţinutul de arsen scade sub limitele impuse de siderurgie la un conţinut de peste 8% SO_2 în gaze. Această limită de SO_2 în gaze, însă, nu este satisfăcătoare deoarece, la deranjamente oricît de mici în funcţionarea cuptorului, conţinutul de arsen creşte în cenuşă.

Conţinutul de peste 9% SO_2 în gaze, însă, creează condiţii optime şi siguie pentru o dezarseniere satisfăcătoare.

Din tabela 2 reiese că eliminarea arsenului se face în proporţia cea mai mare pe etajele I — IV, unde compoziţia gazelor nu este favorabilă formării în cantităţi mari a oxidului feric, care să fixeze anhidrida arsenioasă eventual formată. Temperaturile pe aceste etaje permit volatilizarea bună a compuşilor de arsen.

Încercări industriale

Parametrii stabiliţi experimental au fost verificaţi industrial pe două cuptoare mecanice polietajate: la F.A.S.-Cîmpina şi la F.C.H. « N. Bălcescu »-Zărneşti.

La F.A.S.-Cîmpina s-a lucrat pe unul dintre cuptoarele care funcţionează obişnuit pentru prăjirea piritelor, în vederea obţinerii gazelor cu conţinut de SO_2, necesar fabricării acidului sulfuric. Cuptorul are o productivitate de 8—10 t/24 h, cu o turaţie de 0,5 rot/min, egală deci cu cea a cuptorului experimental.

La F.C.H. « N. Bălcescu »-Zărneşti, cuptorul este de tip Kuhn, cu nouă etaje şi turaţia de 1 rot/min.

Tabela 2

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ÎN SULF ȘI ARSEN PE ETAJE

Nr. crt.	Pirită As, %	Etaje													
		I		II		III		IV		V		VI		VII	
		Temp., °C		Temp., °C		Temp., °C		Temp., °C		Temp., °C		Temp., °C		Temp., °C	
		S, %	As, %	S, %	As, %	S, %	As, %	S, %	As, %	S, %	As, %	S, %	As, %	S, %	As, %
1	0,36	530 37,8	0,25	640 35,4	0,15	670 28,8	0,063	760 25,2	0,037	775 10,2	0,025	645 6,0	0,022	520 3,4	0,023
2	0,36	550 35,5	0,22	690 31,3	0,07	765 24,2	0,028	810 20,0	0,027	765 9,31	0,021	650 4,83	0,029	505 2,91	0,031
3	0,46	535 37,7	0,27	655 25,4	0,092	735 23,2	0,053	795 13,9	0,042	750 11,9	0,026	640 6,62	0,036	530 3,50	0,038
4	0,52	535 37,5	0,35	665 33,3	0,08	725 27,14	0,07	790 17,4	0,015	755 14,2	0,017	630 9,72	0,026	515 2,58	0,018
5	Comp. gazelor în SO_2, %	10—12		8—10		6—8		5—7		3—6		2—4		0,5—1,5	

Cuptorul are o productivitate de 13 t/24 h și o suprafață de prăjire de 135 m².

Pe ambele tipuri de cuptoare rezultatele au confirmat parametrii determinați experimental. La cuptorul Kuhn, la o concentrație de 9% SO_2 în gaze îndepărtarea arsenului s-a făcut aproape cantitativ, găsindu-se în cenușă numai urme.

Concluzii

1. Dezarsenierea concentratelor piritoase complexe fin concrescute s-a realizat satisfăcător pe cuptorul mecanic polietajat de tip VHZ experimental, cuptor realizat în cadrul ICECHIM.

2. Gradul de dezarseniere realizat este superior celui indicat de literatura de specialitate (sub 0,05% față de 0,1%).

3. Pentru realizarea acestui grad de dezarseniere se impune, în afara unui regim normal de temperaturi necesar arderii sulfului, și o compoziție favorabilă a gazelor în cuptor.

4. Eliminarea arsenului se face intens pe etajele I — IV.

5. Pe etajele V — VII se desăvîrșește arderea sulfului și se continuă într-o măsură neînsemnată sau de loc eliminarea arsenului.

6. Parametrii determinați pe cuptorul experimental au fost verificați pe două cuptoare industriale de construcție diferită.

7. Pe cuptorul industrial cu nouă etaje rezultatele sînt mai bune datorită condiționării compoziției gazelor pe o zonă mai mare în cuptor.

8. Cenușile obținute prin prăjirea concentratelor piritoase cu îndepărtarea arsenului sub limita indicată de literatura de specialitate constituie o materie primă valoroasă pentru siderurgie, după ce în prealabil se va elimina, printr-un procedeu adecvat, restul de elemente neferoase.

Bibliografie

1. *** În: British Chem. Enging. **5**, nr. 5, mai 1960, p. 326—329.
2. *** Brevet francez nr. 1095724.
3. *** Izv. Acad. Nauk S.S.S.R. În: Metalurghiia i toplivo nr. 4, apr. 1959, p. 8.
4. *** În: Zeitschrift für Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, **12**, nr. 11, nov. 1959, p. 553—557.
5. *** În: The Industrial Chemist. **36**, nr. 11, nov. 1960, p. 555—556.
6. *** Patent belgian nr. 563115, 1958.
7. *** Patent belgian nr. 543541, 1955, publicat 1959.
8. *** Patent R.F.G. nr. 1053788, 1959.

RĂȘINI EPOXI POLIOLEFINICE ȘI POLIBUTADIENA LICHIDĂ

Th. Andrei

În ultimii ani au apărut în literatura de specialitate informații asupra unor noi rășini epoxi, de tip poliolefinic, care se adaugă la grupa consacrată a rășinilor epoxi de tip glicidileter etc., a căror utilizare ca adezivi, lacuri anticorosive, plastifianți și stabilizatori pentru PCV, precum și ca mase de turnare-formare, sau la fabricarea stratificatelor cu fibre de sticlă etc. este larg răspîndită. Acest nou tip de rășini epoxi, a cărui producție industrială a și început [1], este cunoscut sub denumirile comerciale Oxiron și Rășină A 20—75 [1, 2, 3].

Rășinile epoxi clasice sînt produse de condensare a polifenolilor (în special bisfenol) cu epiclorhidrina. Ele sînt caracterizate prin grupele terminale epoxi cu structură glicidileterică. Mai sînt cunoscute rășini di- sau poliepoxi, altele decît cele de tip glicidileter, care sînt obținute din vinilciclohexen dioxid, diciclopentadien dioxid sau ciclohexan oxid. Rășinile epoxi de tip poliolefinic se obțin din polibutadiena lichidă prin epoxidare.

Posibilitatea obținerii altor tipuri de rășini epoxi atrage atenția prin aspectele interesante prezentate de simplitatea procesului, mai ales în cazul rășinilor epoxi de tip poliolefinic. Procesul simplu evită dificultățile cauzate de tehnologia obținerii rășinilor epoxi clasice, cum ar fi: schema complexă, care include clorurarea la peste 500°C a propenei, pentru obținerea clorurii de alil, problemele de coroziune la obținerea clorhidrinelor și a epiclorhidrinei, adiția acidului hipocloros urmată de dehidroclorurare cu consum suplimentar de alcalii pentru obținerea funcțiunii epoxi în epiclorhidrină, toxicitatea extrem de periculoasă a produșilor intermediari (clorură de alil, epiclorhidrină etc.) și a rășinii propriu-zise etc.

Apare interesantă, prin simplitatea sa, posibilitatea obținerii rășinilor de acest tip din diene (în speță butadienă), a căror producție este foarte dezvoltată în țările industriale. Procesul de obținere a acestor rășini constă din două faze:

1) polimerizarea butadienei la polimeri inferiori lichizi;

2) epoxidarea polimerului.

Avantajele schemei tehnologice simple sînt atrăgătoare datorită și faptului că producerea de rășini epoxi clasice în condițiile din țara noastră impune o fabricație specială pentru epiclorhidrină (cu dificultățile inevitabile), pe cînd pentru o producție relativ redusă de rășini, posibilitatea utilizării butadienei prezintă avantajul existenței producției de butadienă a Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice-Onești. De asemenea, este atrăgător și faptul că polibutadiena lichidă este un produs foarte prețios pentru industria de lacuri anticorosive, plastifianți etc., fiind cunoscută în străinătate sub denumirile comerciale « Butarez » și « C-oil ».

Este interesant de menționat și faptul că aceste rășini acoperă întregul domeniu de utilizare a rășinilor clasice.

Ținînd seama de cele menționate, autorii au efectuat unele încercări preliminare care să permită obținerea de date experimentale informative în vederea aprecierii sub aspect tehnico-economic a tuturor fazelor procesului. De asemenea, au fost efectuate încercări de caracterizare a produsului în vederea utilizării sale eventuale ca masă peliculogenă și de turnare-formare sau pentru obținerea stratificatelor cu fibre de sticlă etc.

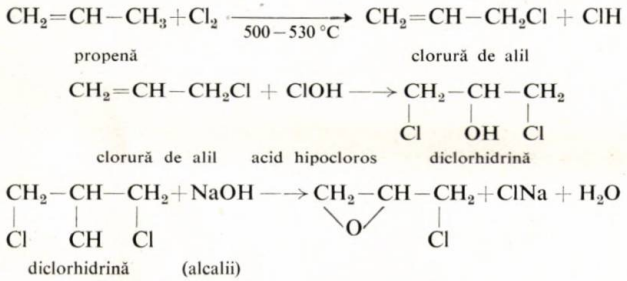
În cele ce urmează se prezintă observații asupra producerii acestor rășini, caracteristicilor lor ca atare, peliculelor pe sticlă și metal, caracteristicilor fizico-mecanice ale produselor obținute prin turnare-formare și stratificatelor cu fibre de sticlă, precum și unele caracteristici ale polibutadienei lichide și posibilitățile utilizării lor în tehnică, așa cum sînt menționate în literatura de specialitate. Experiențele (polimerizarea butadienei și

epoxidarea acesteia) au fost efectuate într-o aparatură simplă (autoclavă confecţionată din V2A, dar cu părţi din oţel şi, respectiv, vase de sticlă de laborator).

Obţinerea răşinilor epoxi clasice comportă efectuarea unei succesiuni de reacţii cu participarea de compuşi foarte diferiţi pînă cînd se ajunge la materiile prime imediat premergătoare fabricării răşinii: epiclorhidrina şi bisfenolul. Astfel, reacţiile chimice incluse în procesul de obţinere a epiclorhidrinei sînt:

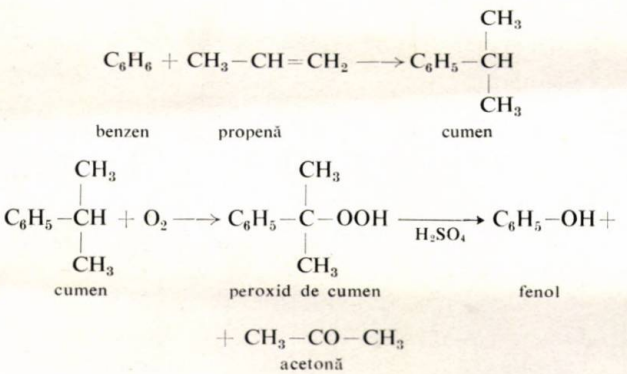
1. Obţinerea epiclorhidrinei

Clorurarea propenei la temperatură ridicată:

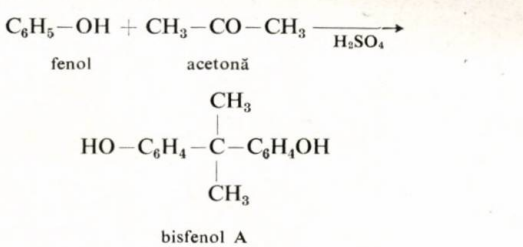


2. Obţinerea bisfenolului din fenol şi acetonă

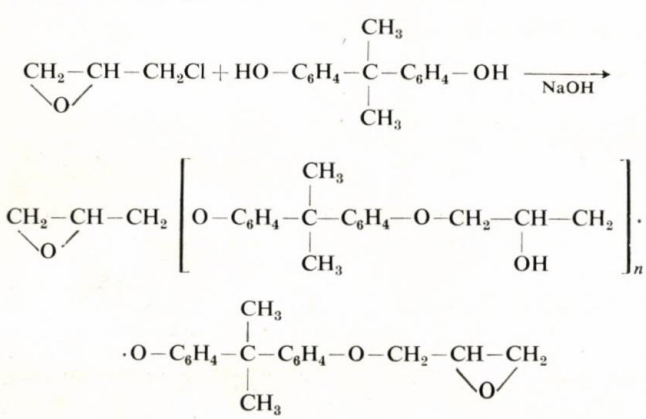
Obţinerea fenolului şi a acetonei:



Obţinerea bisfenolului:

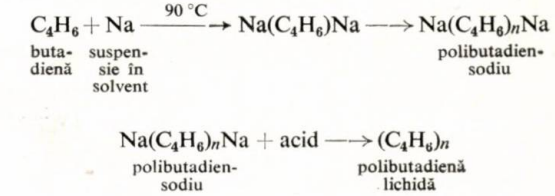


3. Sinteza răşinii glicidileter

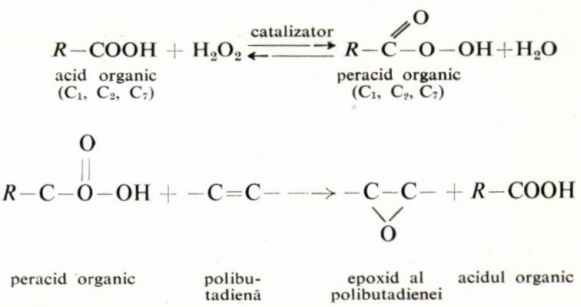


Obţinerea răşinilor epoxi de tip poliolefinic, după cum s-a mai arătat, constă doar din polimerizarea butadienei şi epoxidarea polimerului lichid.

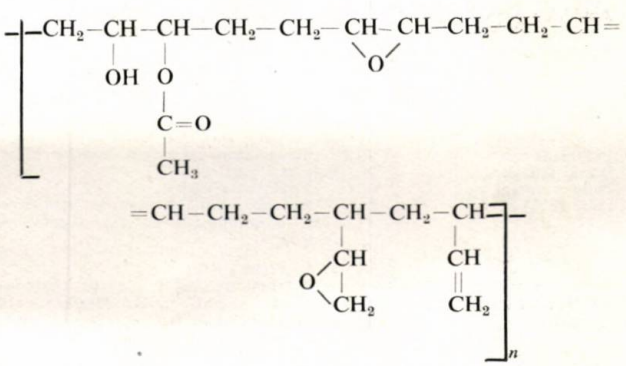
4. Polimerizarea butadienei



5. Epoxidarea polibutadienei



În afara reacţiei de epoxidare propriu-zise, au loc şi reacţii secundare, care pot desface ciclul epoxi cu formare de legături esterice. Astfel, structura epoxidului apare astfel [2]:



Răşini epoxi de tip poliolefinic Oxiron — 2 000.

Caracteristicile răşinilor poliolefinice epoxidate

Răşinile epoxi poliolefinice, aşa cum se vede din formula structurală simplificată menţionată şi care cuprinde grupele funcţionale prezente, nu redau cantitativ raportul dintre aceste grupe. Răşina conţine în continuare legături duble reactive (existente în polibutadienă şi neepoxidate), precum şi hidroxili, în afara grupelor epoxi. Se vede de asemenea că grupele epoxi prezente sînt situate — atît intern cît şi extern — de-a lungul lanţului polimerului, spre deosebire de răşinile epoxi clasice, care conţin numai două grupe epoxi, şi acestea situate în poziţii terminale. Legăturile duble reactive fac posibilă întărirea răşinii prin cataliză peroxidică, precum şi prin agenţii de întărire, cu legarea spaţială a grupelor reactive epoxi-hidroxi, ca în cazul răşinii clasice. Acest fapt permite ca răşina de acest tip să fie considerată ca o combinare într-o singură structură a reactivităţii unei răşini poliesterice cu cea a unei răşini epoxi [1].

Caracteristicile acestor răşini sînt date în tabela 1.

Răşinile epoxi poliolefinice cu o structură liniară sînt lichide cu viscozităţi variate. Întărirea acestor răşini se realizează prin legături între lanţuri (prin intermediul grupelor funcţionale), ceea ce face ca materialul să devină insolubil şi termorigid.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE TIPICE ALE RĂȘINII POLIOLEFINICE OXIRON

Proprietăți	Rășină Oxiron		
	2 000	2 001	2 002
Viscozitate, cP/25 °C	1 800	160	15
Substanță activă, %	100	100	100
Greutate specifică, d_4^{20}	1,010	1,014	0,985
Oxigen epoxi, %	9	11	6,9
Echivalent epoxi, g	177	145	232

În cazul rășinilor epoxi clasice, aceasta se realizează prin reacționarea grupelor epoxi și, uneori, și a grupelor hidroxil prezente în moleculă. Legăturile între lanțuri se pot face prin reacționarea cu compuși polifuncționali cu hidrogen activ, cum ar fi poliaminele cu anhidride ale acizilor organici bibazici etc. Rășinile poliolefinice epoxidate prezintă o posibilitate în plus de întărire, prin legătura dublă prezentă în structura lor, întărirea putîndu-se face și cu catalizatori peroxidici sau ionici, singuri sau în combinație cu agenții polifuncționali cunoscuți. În afară de aceasta, diferiți monomeri reactivi, cum ar fi stirenul, pot fi grefați pe lanțul de rășină, prin cataliza cu peroxizi, la legătura dublă. De asemenea, prezența dublei legături face posibilă coreacționarea cu rășini ce conțin legături duble, cum ar fi poliesterii, obținîndu-se aliaje cu caracteristici interesante.

În tabela 2 se redau posibilitățile de întărire datorite reactivității acestor rășini.

Tabela 2

REACTIVITATEA RĂȘINILOR EPOXI POLIOLEFINICE OXIRON

Agentul de întărire	Caracteristicile după întărire
	1. Grupa funcțională epoxi
Poliamine	Stabilitate (pot life) îndelungată a amestecului la temperatură joasă; întărire rapidă la temperaturi ridicate. Reacția este catalizată de fenoli. Întărire lentă cu amine secundare.
Anhidride Anhidride-glicoli Acizi polibazici	Proprietățile pot fi variate de la flexibil la rigid. Reactivitate mărită în comparație cu rășinile convenționale. Întărire bună la temperatură joasă. Utilizarea glicolilor sau a anhidridelor cu lanț alifatic lateral transmite flexibilitate. Pot fi folosiți în combinație cu agenți peroxidici. Pot fi mai departe catalizați acid.
Polifenoli Rășini fenolice Polimercaptani Ionic (BF_3)	Temperatură ridicată de întărire. Materiale tari, rigide. Produși flexibili. Reacție rapidă. Folosit în mod frecvent în combinație cu alte sisteme de întărire.
	2. Legătura dublă
Peroxizi organici (inițiatori de radicali liberi)	Cel mai frecvent folosiți cu anhidridă sau ca sistem anhidridă-glicol. Se obțin rășini înalt termostabile. Excelente proprietăți la temperatură ridicată și electrice.
Monomeri (stiren)	Preț de cost scăzut; sisteme cu viscozități mici; adecvat pentru stratificate. Monomerul copolimerizează cu rășina cu catalizatori peroxi. Cel mai frecvent utilizat cu anhidridă. Utilizarea anhidridelor nesaturate oferă posibilități în plus pentru copolimerizare.
Ionic	Întărire rapidă la temperatură scăzută. Utilizat de asemenea în combinație cu alte sisteme de întărire.
	3. Grupa funcțională hidroxil
Anhidride	Rășina are un conținut scăzut de hidroxili. Prezintă posibilități în plus pentru reticulare.
Acizi organici	Reacție însemnată la prepararea esterilor rășinii pentru lacuri de protecție.
Epoxizi	Reacții secundare ce au loc întîmplător în timpul întăririi.

POLIBUTADIENĂ LICHIDĂ

Pentru fabricarea rășinilor poliolefinice epoxidate sînt utilizați polimeri lichizi ai butadienei cu greutăți moleculare variate, sau copolimeri lichizi ai săi cu stirenul [6, 7, 8, 9].

Polibutadiena lichidă este cunoscută ca un produs comercial încă din anul 1950. Ea a fost lansată de firmele Phillips și Shell sub denumirile de Butarez și, respectiv, C-oil [11].

În tabela 3 sînt date caracteristicile varietăților de polibutadienă Butarez.

Caracteristicile fizico-chimice ale polibutadienei sînt foarte interesante. În afara utilizării lor la fabricarea epoxizilor, aceste caracteristici permit utilizarea lor și în alte domenii.

În tabela 4 sînt prezentate caracteristicile unei polibutadiene libere de solvent.

Polimerul lichid, care se obține prin cataliza sodiului, are o structură specifică în comparație cu cel obținut prin alte procese de polimerizare.

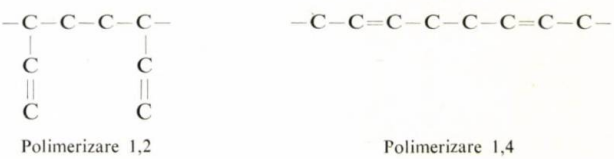
În mod obișnuit, polimerii butadienei constau din lanțuri lungi, deschise, de molecule, în care unitățile de butadienă se

Tabela 3

POLIBUTADIENĂ LICHIDĂ BUTAREZ

Tipul	Greutatea moleculară	Viscozitate Saybolt A.S.T.M., D.88.53
Butarez 5	—	700
Butarez 15	1 325	1 450
Butarez 25	1 663	2 390
Butarez 50	—	5 100
Butarez 150	—	15 000

leagă atît în poziția 1,2 cît și 1,4.



Polimerizare 1,2 Polimerizare 1,4

În polibutadiena lichidă apar numai circa 80% din legăturile duble așteptate. Refracția specifică este mai mică decît cea a lanțului deschis al poliolefinelor pentru acest conținut de carbon și hidrogen, dar se situează în domeniul compușilor ce conțin cicluri naftenice. Aproximativ 60% din legăturile olefinice sînt grupe laterale vinilice, care rezultă din reacția de adiție în poziția 1,2 a butadienei. Spectrul în ultraviolet ce arată o bandă de absorbție la o lungime de undă de 238 mμ, precum și determinarea valorii dienice prin metoda cu anhidridă maleică indică prezența nesaturării conjugate. Acestei structuri specifice, care include structuri ciclice, nesaturare conjugată și un conținut ridicat de grupe vinilice, i se atribuie excepționala reactivitate a polibutadienei lichide obținute prin cataliza cu sodiu [10].

Tabela 4

CARACTERISTICILE POLIBUTADIENEI LICHIDE

Greutate moleculară circa	1 300
Viscozitate, cP/100 °F	2 500
Culoare Gardner	10
Greutate specifică, d_4^{20}	0,91
Indice de refracție, n_D^{20}	1,519
Legături duble la unitatea C_4	0,8
Cifră de iod	325

Polibutadiena lichidă este solubilă în diferiți solvenți organici ce includ hidrocarburi, eter etilic, sulfură de carbon, dioxan,

piridină şi acetat de etil. Este insolubilă în apă şi parţial solubilă în acetonă, alcooli inferiori, carbitol, celosolv.

Cele mai interesante proprietăţi ale polimerului lichid sînt capacitatea sa de a se usca oxidativ dînd filme de protecţie şi de a se fixa la temperaturi ridicate la o răşină cu structura spaţială tridimensională.

Polibutadiena lichidă poate fi vulcanizată, putîndu-se obţine produse cu proprietăţi fizice care variază de la lichide lipicioase la solide sfărîmicioase. Produsul parţial vulcanizat (lipicios) are proprietăţi adezive interesante.

Polimerul lichid este un agent de înmuiere şi plastifiere eficace pentru cauciucurile natural şi sintetic, putînd fi covulcanizat şi numai în mică măsură susceptibil de a fi extras după vulcanizare. Cea mai semnificativă diferenţă dintre vulcanizatele cu polibutadienă şi cele cu agenţi de înmuiere obişnuiţi este rezistenţa mai ridicată la flexiuni a celor cu polibutadienă.

Polibutadiena lichidă, aplicată în strat fin pe o suprafaţă, va polimeriza uşor, formînd un film tare. Viteza de polimerizare (uscare) este mai mare faţă de cea a altor uleiuri sicative, cum ar fi uleiul de tung sau in. Dacă se adaugă sicativi metalici obişnuiţi, cum ar fi cobalt, mangan, plumb, viteza de uscare este mult mărită şi se obţine o uscare satisfăcătoare la temperatura camerei.

Tabela 5

VITEZA DE USCARE ŞI DURITĂŢILE PELICULELOR

Materialul	Nelipicios	Nelipicios la frecare	Uscat – dur	Durităţi Sward, zile		
				1	7	15
Polibutadienă	46–48 h	2–5 zile	4–5 zile		12	32
Ulei de in crud	5 zile	7 zile		Încă	moale	după
					14 zile	
Ulei de tung crud	4 zile	6 zile		Cutat		
Safflower 22	3 zile	4 zile			4	
Cu sicativi %, 0,03 Co; 0,03 Mn; 0,15 Pb						
Polibutadienă	2 h	6 h	8 h		20	26
Ulei de in crud	36 h	48 h		Încă	moale	după
					14 zile	
Ulei de tung crud	24 h	36 h		Cutat		
Safflower 22	24 h	36 h			8	

Compararea vitezei de uscare a filmelor din polibutadienă lichidă şi a cîtorva uleiuri sicative este dată în tabela 5 [10].

Polibutadiena lichidă copolimerizează cu uleiuri sicative şi semisicative, obţinîndu-se produşi de culoare deschisă, care au viteze de uscare şi durităţi ale filmelor îmbunătăţite în comparaţie cu uleiurile nemodificate. Polimerul este de asemenea compatibil cu răşini comerciale, polimeri terpenici şi petrolieri, colofoniu, răşini alchidice, putînd fi folosit şi la măcinarea pigmenţilor diferiţi (acizi bazici sau inerţi).

Tabela 6

PERMEABILITATEA PELICULELOR FAŢĂ DE VAPORI DE APĂ

Materialul	Permeabilitatea specifică $mgH_2O/cm^2/mm$ col.Hg/ 24 h la 37,8 °C
Polibutadienă lichidă	3,9
Polibutadienă – ulei de in	1,4
Polibutadienă hidroxilată – ulei de in	1,7
Lacuri fenolice	8,1
Lacuri oleorăşinoase	9,1

Filme uscate la aer pe pergament.

Sînt foarte interesante caracteristicile filmelor obţinute din polibutadienă pe lemn sau metal, ca atare sau în amestec cu alte uleiuri sicative [10].

Rezistenţa la agenţi chimici a filmelor de polibutadienă aplicate pe plăci de zinc (zincate) şi coapte 15 min la 204°C fără sicativ este prezentată în tabela 7 [10].

Cînd polibutadiena lichidă este încălzită la o temperatură de circa 260°C în absenţa aerului, se transformă într-un gel vîscos şi apoi se întăreşte ca o răşină transparentă rigidă puternic fixată tridimensional. Proprietăţile polimerului întărit în acest fel sînt foarte interesante [10].

Polibutadiena lichidă este susceptibilă la modificări chimice, obţinîndu-se astfel produse cu posibilităţi de utilizare interesante. În afara reacţiei de epoxidare, polimerul poate fi clorurat, hidroxilat, iar cu anhidrida maleică se obţine un copolimer ce poate fi utilizat ca răşină schimbătoare de ioni (tip cationit). Produsul clorurat (34–56% g clor) prin substituţie, de culoare galbenă-deschis, este solid, sfărîmicios sau moale la 93°C, este solubil în cetone, hidrocarburi aromatice, esteri şi solvenţi cloruraţi şi insolubil în apă, alcooli şi acizi alifatici. Se aseamănă în multe privinţe cu cauciucul clorurat folosit în industria lacurilor, de care diferă însă prin greutate moleculară şi viscozitate, care sînt mai mici [10].

Din cele prezentate se poate constata că polibutadiena lichidă este un produs interesant, cu numeroase posibilităţi de utilizare în practică, atît ca atare cît şi după modificările pe care le suferă prin epoxidare, hidroxilare, clorurare sau copolimerizare cu anhidrida maleică. Utilizarea la prepararea lacurilor cu o bună rezistenţă chimică este cunoscută; se mai sugerează utilizarea la fabricarea stratificatelor etc. [10].

Tabela 7

REZISTENŢA LA AGENŢI CHIMICI A PELICULELOR DE POLIBUTADIENĂ

Agentul chimic	Timpul pînă la degradare
Alcool etilic	1 an *
Acetat de izoamine	1 an
Metilizobutilcetonă	1 an
Izooctan	1 an
Eter benzilic	1 an
Cloroform	1 an
Toluen	1 an
NaOH 5%	1 an
Acid acetic	1 oră
Alcool tetrahidrofurfurilic	4 luni
Ciclohexilamină	1 lună
Metilamină 25%	10 zile
Aldehidă propionică	16 zile
Carbitol	6 luni *
Celosolv	6 luni *
Formiat de etil	6 luni
Metilciclohexan	6 luni
Piridină	6 luni
Anilină	6 luni
Dioxan	6 luni
Ciclohexan	6 luni
Sulfură de carbon	6 luni
Clorură de etilen	6 luni
Dodecilmercaptan	6 luni

* Observarea probelor continuă.

Tabela 8

PROPRIETĂŢILE POLIBUTADIENEI LICHIDE CA MASĂ DE TURNARE

Proprietăţi	Condiţii de întărire			
	6 h la 245 °C	18 h la 245 °C	6 h la 262 °C	18 h la 262 °C
Densitate, g/cm^3	0,979	0,960	0,991	0,993
Duritate Shore, D	73	87	84	88
Rezistenţă la încovoiere, kg/cm^2	92	574	634	378
Rezistenţă la tracţiune, kg/cm^2	89	378	347	196
Alungire, %	18	3	4	1,3
Deformare termică, °C		91	64	205
Deformare sub sarcină, %		1,30	4,97	0,3
Rezistenţă la şoc (crestat), kg/cm^2	0,80	0,280	0,350	0,218

Obţinerea polimerilor butadienei în prezenţa sodiului metalic la scară industrială este cunoscută încă din 1932, cînd în U.R.S.S. s-a pus în funcţiune prima instalaţie de cauciuc sintetic pe baza lucrărilor lui Lebedev [5]. Tehnologia acestor polimerizări este diferită şi oferă posibilitatea obţinerii unei mari varietăţi de produşi într-un domeniu larg de greutăţi moleculare, în funcţie de modificările parametrilor procesului.

Polibutadiena lichidă se obţine în condiţiile modificării acestor parametri în sensul limitării greutăţii moleculare la

valorile care interesează. Acest scop este atins dacă se ţine seamă de efectele unor factori, şi anume:

1. Utilizarea sodiului metalic sub forma unei suspensii fine; mărirea cantităţii de catalizator de acest tip şi micşorarea dimensiunii particulelor de sodiu din suspensie favorizează obţinerea de polimeri cu greutate moleculară mică.

2. Ridicarea temperaturii favorizează, de asemenea, obţinerea de polimeri inferiori.

3. Utilizarea butadienei singure în locul amestecurilor butadienă — stiren duce la acelaşi rezultat.

4. Utilizarea unui solvent care este solvent pentru polimerul format, pentru a-l reţine în soluţie în timpul procesului de polimerizare, susţrăgîndu-l la o creştere prea mare a lanţului.

Obţinerea polibutadienei lichide constă deci din polimerizarea butadienei într-un solvent adecvat (în general hidrocarburi) cu utilizarea drept catalizator a unei suspensii foarte fine de sodiu într-un solvent de acelaşi fel cu acela care va constitui mediul de reacţie a polimerizării.

Date experimentale asupra obţinerii polibutadienei lichide

Prepararea suspensiei de sodiu

Suspensia de sodiu metalic se prepară prin agitarea sodiului topit într-un balon cu trei gîturi (pentru agitator, termometru şi refrigerent), în mediu de hidrocarburi aromatice (p. f. > 97,5°C, p.t. al sodiului). În balonul de 2 l se introduc 150 g sodiu pur (curăţat de crusta de oxid) şi 600 g xilen anhidru. Balonul, aflat pe o baie de ulei, se încălzeşte la circa 150°C. După topirea sodiului, se începe agitarea cu o turaţie redusă, pentru a se uniformiza temperatura în balon, după care se accelerează la 2 000—3 000 rot/min, cînd temperatura în balon ajunge la 110—115°C. Turaţia maximă a agitatorului se menţine 15—20 min, pînă cînd temperatura în balon scade la 95—90°C. Suspensia se păstrează bine într-un flacon de sticlă prevăzut cu dop de plută. Nu s-a constatat nici o scădere în activitatea catalitică după o păstrare de peste două luni a suspensiei, de la data preparării. Acest mod de preparare a suspensiei este diferit de cel indicat în literatura de specialitate, care prevede utilizarea unui vas metalic cu pereţii cutaţi, ce se roteşte în jurul axei sale cu circa 10 000 rot/min [12].

Cantitatea de suspensie necesară unei experienţe se extrage din flacon cu ajutorul unei pipete introduse în centrul masei de suspensie (după agitarea acesteia prin răsturnarea repetată a flaconului). În general nu se observă diferenţe apreciabile între cantităţile de sodiu extrase succesiv din flacon în acest mod. Suspensia se titrează cu alcool izopropilic, prin măsurarea volumului de hidrogen eliberat. O mostră de suspensie preparată pe această cale este arătată în microfotografia din figura 1 (distanţa dintre două linii este de 10 μ).

Polimerizarea butadienei

Aparatura necesară pentru polimerizare constă dintr-o autoclavă de presiune (din oţel) prevăzută cu agitator mecanic, teacă pentru termometru, ştuţ pentru manometru, răcitor cu apă din oţel introdus în însăşi masa de reacţie, ştuţ pentru introducerea butadienei şi manta pentru încălzire cu abur. Alimentarea cu butadienă se face dintr-un recipient pentru gaze, prevăzut cu ştuţ pentru introducerea în recipient a azotului, prin suprapresiunea căruia butadiena din recipient este introdusă în autoclavă. Capacitatea recipientului este suficientă pentru o şarjă.

Pentru fiecare experienţă se introduce în autoclavă cantitatea de solvent şi de suspensie prevăzută, se montează capacul autoclavei şi, sub agitare, se introduce treptat butadiena, atunci cînd temperatura în autoclavă este de circa 90°C. Alimentarea treptată a butadienei în condiţiile optime de temperatură permite controlul şi menţinerea temperaturii necesare, cantităţile de căldură care se eliberează în proces putînd fi preluate prin intermediul răcitorului cu apă. Controlul reacţiei se face prin urmărirea variaţiei temperaturii şi a presiunii, alimentarea cu o nouă cantitate de butadienă făcîndu-se după ce presiunea din autoclavă scade de la 4—5 la 2—3 at şi temperatura se menţine în domeniul stabilit. Timpul necesar polimerizării unei şarje (în autoclava de 5 l se introduc în total circa 1 kg butadienă şi solventul corespunzător) este de 2—3 ore de la introducerea primei cantităţi de butadienă plus circa 1 oră după introducerea ultimei cantităţi, cînd presiunea scade în autoclavă la circa 1 at la 80—90°C.

În cazul cînd temperatura de reacţie se menţine în intervalul 80—95°C (putînd ajunge pentru scurt timp la maximum 110—115°C), produsul de reacţie este de culoare brună, vîscos şi lipicios; la aer se decolorează rapid la galben-deschis, cu aspect transparent. La fundul vasului în care se transvazează produsul de reacţie se depune alchilsodiul. Peste această soluţie se adaugă o cantitate stoechiometric necesară de acid acetic pentru distrugerea alchilsodiului şi a sodiului, produsul rezultat fiind lipsit de sodiu, care se depune la fund ca acetat împreună cu polimerii mai grei formaţi în proces.

Tabela 9

CARACTERISTICILE POLIBUTADIENEI LICHIDE OBŢINUTE

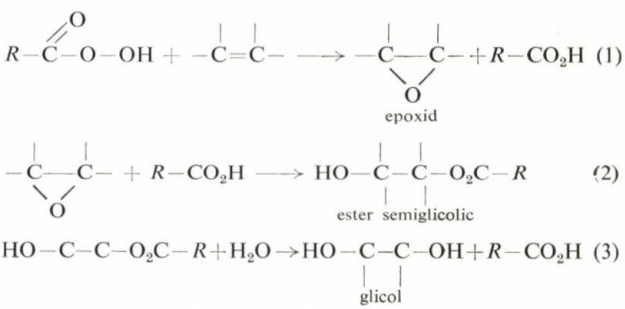
Greutate moleculară	250 ⩾ 15 000
Viscozitate cP/100 °F	25 000—65 000 (sau solid)
Greutate specifică, d_4^{20}	0,8841—0,9182
Cifră de iod	286—430
Legături duble la unitatea C_4	0,61—0,93

S-a constatat că procesul de polimerizare este destul de simplu şi se realizează uşor: varierea parametrilor amintiţi a permis obţinerea de polimeri diferiţi ca greutate moleculară.

Polimerii obţinuţi, cu caracteristicile lor, sînt prezentaţi în tabela 9.

EPOXIDAREA POLIBUTADIENEI LICHIDE

Polibutadiena lichidă este epoxidată prin intermediul peracizilor organici. Aceştia cedează oxigenul peroxidic, care se fixează la legăturile duble ale polimerului conform reacţiilor:



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OH + -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \longrightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- + R-CO_2H \quad (1)$$

$$-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- + R-CO_2H \longrightarrow HO-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-O_2C-R \quad (2)$$

$$HO-C-C-O_2C-R + H_2O \rightarrow HO-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-OH + R-CO_2H \quad (3)$$

În afara reacţiei de epoxidare propriu-zise (1), mai au loc şi reacţii secundare, cu desfacerea ciclului epoxi şi formarea de ester semiglicolic sau glicol. Aceste ultime reacţii (2) şi (3) au loc în cazul epoxidării cu formarea paraciclului « in situ » din acid organic şi apă oxigenată concentrată (circa 50%) şi sînt catalizate în prezenţa acizilor tari (acid sulfuric), care favorizează formarea peracidului.

În afara variantei cu formarea « in situ » a peracidului, se mai realizează epoxidarea şi prin utilizarea peracizilor preformaţi: acid perbenzoic sau acid peracetic (40%) comercial. Recent a fost pus la punct un procedeu pentru obţinerea acidului peracetic prin oxidarea aldehidei acetice la monoperacetat, în prezenţa acetatului de etil, cu aer ce conţine ozon drept catalizator. Monoperacetatul este supus pirolizei, prin care se scindează în acid peracetic şi aldehidă acetică. Pe această cale, firma « Union Carbide Chem. Corp.» produce 4 500 t/an acid peracetic, pe care-l utilizează exclusiv la prepararea de compuşi epoxi [15].

Dacă reacţia de epoxidare realizată de P r i l e ş a i e v în anul 1909 a fost considerată mult timp ca o curiozitate de laborator, în prezent ea prezintă un considerabil interes, fiind utilizată la epoxidarea grăsimilor, a uleiurilor naturale etc. [13]. Sînt cunoscute numeroase structuri epoxidice utilizate ca plastifianţi stabilizatori în special pentru PCV [14].

Procesul de epoxidare constă din contactarea sub agitare a soluţiilor de polibutadienă şi peracid prin alimentarea treptată a unuia dintre ei, în condiţiile unei temperaturi controlate, pînă la epuizarea amestecului oxidant. Parametrii procesului sînt temperatura, raportul agent oxidant — legătura dublă, raportul acid acetic — legătura dublă, catalizator pentru formarea peracidului « in situ » din apă oxigenată şi acidul organic respectiv.

În literatura de specialitate există informaţii asupra epoxidării polibutadienei lichide în soluţii diferite (cloroform, hidrocarburi aromatice) cu peracizi (formaţi « in situ » sau preformaţi).

În cazul utilizării acidului perbenzoic anhidru (polibutadiena în soluţie cloroformică), o şarjă de 0,49 moli peracid la legătura dublă permite obţinerea unei răşini cu un conţinut de oxigen epoxi ce reprezintă 75% din teoretic, faţă de 60% cît s-a obţinut în cazul acidului peracetic comercial (40% concentraţie) în acelaşi domeniu de temperatură (0—25°C). Se apreciază însă că utilizarea soluţiilor apoase este mai economică, motiv pentru care această variantă este cea mai răspîndită [3].

La compararea activităţii acidului preformat şi a celui format « in situ », se observă că în acest din urmă caz proporţia de acid organic raportată la legătura dublă trebuie să fie minimă, această variantă permiţînd o utilizare mai economică a oxigenului activ (peroxidic). Este de semnalat, de asemenea, că reacţiile secundare de deschidere a ciclului epoxi sînt condiţionate de temperatură. Temperaturile scăzute (—10°C) favorizează epoxidarea în mod predominant atunci cînd cantitatea de acid organic pentru o legătură dublă este de circa 1 mol, la un timp de reacţie de 24 ore. Tot la 10°C, dar la numai 16 ore, epoxidarea este de asemenea predominantă, în tot domeniul cuprins între 0 şi 1,4 moli acid raportat la legătura dublă.

La 50°C se observă un efect similar; în cazul unei perioade de reacţie de 24 ore sînt admisibile numai cantităţi de circa 0,4 moli acid/legătură dublă, pentru ca reacţia de epoxidare să predomine. Cantităţi de acid de 1,2 moli sau mai puţin pot fi utilizate, însă numai cu reducerea timpului de reacţie la 3 ore.

Pentru a favoriza reacţia de epoxidare în detrimentul celor secundare, care au drept rezultat distrugerea grupei epoxidice, sînt recomandate cantităţi mici de acid (acetic), un timp scurt de reacţie şi o temperatură scăzută; pot fi utilizate şi temperaturile mai ridicate, însă concomitent trebuie reduse timpul de reacţie şi cantitatea de acid.

Un rol important îl are şi acidul utilizat la cataliza formării acidului peracetic. La 50°C, acidul sulfuric duce la obţinerea unui epoxid în care oxigenul epoxi reprezintă circa 50% din oxigenul total, indiferent de timpul de reacţie (3—24 ore) [3].

Epoxidarea în prezenţa altor solvenţi (hidrocarburi aromatice) este menţionată în numeroase patente [6, 7, 8, 9]. Sînt descrise metode care includ atît utilizarea peracizilor preformaţi (peracetic în special) cît şi formarea acestora « in situ » din H_2O_2 50% şi acidul respectiv, în prezenţa răşinilor schimbătoare de ioni sulfonice.

De exemplu, o soluţie de 50% de polibutadienă lichidă în toluen a dat o răşină epoxi cu un conţinut de oxigen epoxi de 6,63%, sub agitare la 60°C şi în prezenţa răşinilor schimbătoare de ioni polistirensulfonice cu 50% din cantitatea de H_2O_2 teoretic necesară pentru oxidarea completă a legăturilor duble, în decurs de circa 2,5 ore.

Trebuie precizat că în literatura de specialitate produsul obţinut este caracterizat prin valoarea conţinutului de oxigen epoxi şi oxigen total. Se apreciază că la o răşină de acest tip un conţinut de oxigen total de 8—10% este probabil necesar pentru ca aceasta să fie întărită, într-un interval de timp convenabil, cel puţin cu amine. În mod similar se pretinde un conţinut de oxigen epoxi de minimum 3% [3].

Date experimentale asupra epoxidării polibutadienei lichide

Procesul de epoxidare decurge normal fără a avea loc accidente. Nu s-a produs nici o explozie din cauza peracizilor.

Alimentarea treptată a agentului oxidant, şi numai pe măsura consumării cantităţilor introduse anterior, evită acumularea acestora în mediul organic. Concentraţiile superioare, peste 5% oxigen peroxidic raportat la mediul organic, reprezintă o limită deasupra căreia se poate produce explozia [13]. Nu au fost observate astfel de fenomene. În cazul cînd se acumulează agent oxidant în cantităţi mari, se observă creşterea rapidă a temperaturii pînă la 140—150°C (de la 50—60°C).

Utilizarea acidului sulfuric concentrat drept catalizator pentru producerea acidului peracetic « in situ » dă rezultate bune cînd se întrebuinţează drept solvent pentru polibutadienă cloroformul. Se obţin răşini cu un conţinut de oxigen epoxi de circa 6% la un consum de H_2O_2 50% de circa 630 g/kg epoxid. Aceste rezultate nu se obţin cu regularitate, procentul de oxigen epoxi variind între 3 şi 6%. În cazul utilizării altor solvenţi (benzen, toluen sau benzină de extracţie), în prezenţa acidului sulfuric nu se obţin răşini cu un conţinut mai mare de 3,5%, iar în prezenţa acidului azotic (98%) de 2,8%.

Rezultate constant bune se obţin în cazul utilizării răşinilor schimbătoare de ioni de tip polistirensulfonice, cînd conţinutul de oxigen epoxi se menţine în general în intervalul 5—6,5%, la un consum de H_2O_2 50% de circa 500 g/kg răşină. Această observaţie are mare importanţă din punct de vedere economic, deoarece toluenul este un solvent mai ieftin decît cloroformul, iar pierderile, prin manipulările soluţiilor de epoxid, datorită evaporării, sînt comparativ foarte reduse. De asemenea, şi consumul de apă oxigenată este mai mic. Este important de notat şi faptul că răşina schimbătoare de ioni întrebuinţată nu se consumă. Dacă modul de lucru este judicios ales şi se ţine seamă de scăderea rezistenţei mecanice a cationitului (în stare umflată este friabil) răşina cationit poate fi utilizată succesiv la mai multe reacţii. Prin utilizarea succesivă a cationitului nu se afectează activitatea sa. La trei întrebuinţări succesive, conţinutul de oxigen epoxi al răşinii obţinute nu a scăzut, el menţinîndu-se la intervalul 5—6%. Se poate presupune deci că utilizarea aceleiaşi răşini cationit la mai multe reacţii depinde în mare măsură de modul de lucru, de recondiţionarea (spălare — uscare) acesteia după fiecare utilizare, în condiţii îngrijite.

Referitor la consumul reactanţilor, după cum se arată şi în literatura de specialitate, acesta se poate limita doar la consumul apei oxigenate. Acidul acetic, ca şi răşina cationit, se pot recupera şi reutiliza după concentrare. Utilizarea reactanţilor tehnic puri (solvent, acid acetic, apă oxigenată, răşină cationit etc.) nu influenţează calitatea răşinii epoxidice obţinute.

Tabela 10

CARACTERISTICILE POLIBUTADIENEI LICHIDE, ALE RĂŞINII EPOXI POLIOLEFINICE OBŢINUTE ŞI UNELE CONDIŢII DE LUCRU

Caracteristicile	Polibutadiena	Răşina epoxi	
		I	II
Greutate moleculară, circa	1 850	—	—
Densitate, d_4^{20}	0,8815	0,9903/25	0,9881
Indice de refracţie, n_D^{20}	1,5022	1,5085	1,5089
Viscozitate cP/20 °C	3 887	39 860	130 700
Cifră de iod	325	245	218
Durata epoxidării, h	—	6	7
H_2O_2 în soluţie			
iniţial (calculat), %	—	8,8	8,8
final (analitic), %	—	0,6	0,9
Oxigen epoxi, %	—	5,65	6,65
Oxigen total *, %	—	9,94	13,44
Echivalent epoxi, g	—	283	241

* Determinat prin diferenţă: oxigen % = 100—(carbon + hidrogen).

Concentrarea apei oxigenate de la 30 la 50% se realizează într-o coloană de sticlă la o temperatură în blaz de 45—50°C, fără accidente (tot aparatajul fiind în perfectă stare de curăţenie — degresat etc.).

Caracteristicile răşinii obţinute sînt date în tabela 10.

Răşina epoxi poliolefinică — material peliculogen

Unul dintre domeniile în care răşinile epoxi clasice au găsit o largă utilizare este şi acela al lacurilor anticorosive foarte rezistente la acizi, solvenţi, baze, săruri, uleiuri etc. Ele prezintă

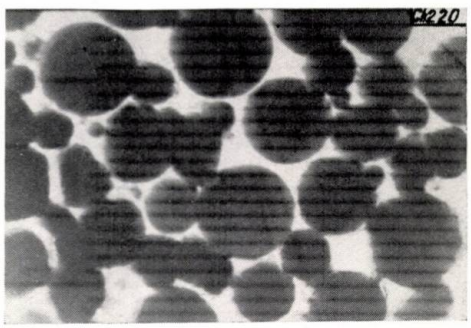


Fig. 1.

duritate mare, au luciu foarte bun şi sînt rezistente la frecare şi la lovire. Peliculele sînt rezistente la intemperii şi au o aderenţă bună [16].

Tabela 11

REZISTENȚA CHIMICĂ A PELICULELOR DE RĂȘINĂ EPOXI POLIOLEFINICĂ (TIMPUL ÎN ORE PÎNĂ LA DEGRADARE)

Nr. crt.	Oxigen epoxi	Agent de întărire	Timp întărire, h	Temperatură, °C	H_2SO_4, 50%	CH_3CO_2H, 20%	CH_3CH_2OH, 50%	NaOH, 3%	NaOH, 20%	HCl, 3%	HCl, 20%	NaCl, 20%	H_2O la temperatură normală	H_2O la 75 °C	Toluen	Benzină
1	5,8%	Anhidridă maleică 31%	1	180	> 168	> 72	168	> 120	—	> 120	> 24 ore	—	> 168	—	> 168	—
		Peroxid benzoil 0,5														
2	5,8%	Anhidridă maleică 25%	30 min	180	> 168	> 72	168	> 120 20 °C	24 ore brun	> 168	> 24	—	> 168	> 24	> 168	—
3	3,5%	Anhidrida maleică 31%	30 min	180	> 168	> 72	168	> 15 40 °C	< 24	> 120	> 24	—	> 168	—	> 168	—
4	3,4	—	40	90	960	4	50 min	120	3	—	—	120	96	—	48	48
5	3,4	H_3PO_4 23%	31	80	1 152	4	4	—	1,5	—	—	> 5 400	20 min	—	20 min	120
6	3,5	Anhidridă maleică	5	100	> 6 120	1 500	1 500	—	48	—	—	> 6 120	744	—	48	> 6 120
			1	150—170												
7	5,4	$SnCl_4$	2,5	125	416	72	42	—	24	—	—	> 6 120	56	—	48	> 6 120
8	4,5	Etilendiamină	20,5	108	2 184	168	26	—	24	—	—	168	120	—	1/2	43
9	Epon*	—	35	100	96	24	24	—	1,5	—	—	—	—	—	0,09	1
10	Vinil*	—	—	—	> 3 600	96	72	—	192	—	—	—	—	—	120	> 3 600
11	Acrilic*	—	—	—	> 3 600	24	0,5	—	480	—	—	—	—	—	2,5	0,5

* Date din literatura de specialitate [3].
La toate datele prevăzute cu semnul > se înțelege că observația epruvetei a fost întreruptă, pelicula fiind însă în perfectă stare.

De asemenea, rășinile epoxi poliolefinice prezintă din acest punct de vedere caracteristici interesante.

Încercările făcute cu acest material atît pe sticlă cît și pe metal au arătat caracteristici care presupun o utilizare largă a produsului în acest scop, în viitor. Datele din tabela 12 au fost obținute cu rășini cu un conținut de oxigen epoxi variind între 3 și 6%. Ca agenți de întărire au fost folosiți anhidrida maleică, acidul fosforic 85%, clorura stanică, etilendiamina etc. După întărire, peliculele aplicate pe metal sau sticlă au fost introduse în diverse medii pentru constatarea rezistenței la diverși agenți chimici. Încercarea rezistenței peliculei se face prin ștergerea probei și spălarea cu apă distilată, urmată de uscarea pe hîrtie de filtru. Se examinează dacă epruveta astfel pregătită prezintă gonflări și dacă s-a desprins de pe suport etc. ca atare sau după o prealabilă frecare. La apariția pe suprafața peliculei a oricăreia dintre aceste deteriorări, pelicula se consideră distrusă.

Amestecul pentru utilizarea ca lac, în care se include și agentul de întărire, are o durată de peste 10 zile pînă la gelificare. Solvenții folosiți au fost hidrocarburile aromatice ca atare sau în amestec cu *n*-butanol (toluen — *n*-butanol). Uscarea epruvetelor s-a făcut în etuve, în prezența aerului.

Rășina epoxi poliolefinică, masă de turnare—formare

Rășina epoxi poliolefinică prezintă caracteristici interesante ca masă de turnare sau la prepararea stratificatelor cu fibre de sticlă. Pînă la gelificare, amestecul de turnare are o perioadă destul de lungă (pot life), și anume de circa 45 min. Pregătirea amestecului de turnare se face prin amestecarea reactanților în proporțiile stabilite, în stare lichidă (rășina epoxi la 40—50°C, iar anhidrina maleică la circa 60°C).

În cazul cînd viscozitatea rășinii îngreuiază îndepărtarea bulelor de aer închise în masă, utilizarea unui solvent (hidrocarburi aromatice), mărind fluiditatea, permite o dezaerare foarte ușoară, atît în cazul preparării epruvetelor simple cît și al stratificatelor cu fibre de sticlă.

La pregătirea probelor pentru determinări fizico-mecanice, acestea au fost decupate din plăci mari, obținute prin turnarea pastei pe sticlă. Întărirea materialului s-a făcut în etuve, în prezența aerului. Datele care sînt prezentate în tabela 12 sînt

Tabela 12

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ȘI ELECTRICE ALE RĂȘINII EPOXI POLIOLEFINICE, CA MASĂ DE TURNARE

Compoziția amestecului	I	II	III
Rășină epoxi, g	100	100	100
Anhidridă maleică, g	31	31	31
Stiren, g	—	—	30
Propilen glicol, g	8	8	8
Peroxid de benzoil, g	1	0,1	1
Programul întăririi			
Ore la 80 °C	2	2	—
Ore la 90 °C	—	—	3
Ore la 120 °C	4	4	—
Ore la 130 °C	—	—	3
Caracteristici			
Rezistență la compresiune, kgf/cm²	1 180—1 810	1 430—2 260	1 040—1 640
Rezistență la tracțiune, kgf/cm²	341(462)	378—436	189(578)
Alungire, %	—	7,5	— (2,4)
Rezistență la încovoiere, kgf/cm²	556—605 (847)	270—370	— (1 120)
Modul de încovoiere, kgf/cm²	—	6 900—10 500	—
Deformare termică (Vicat), °C	51	46	103(98)
Deformare termică după 24 ore la 155 °C	200		
Duritate Brinell (HB), kgf/cm²	—	795/590	695/420
Rezistență electrică de suprafață	$13 \cdot 10^{10}$ — $26 \cdot 10^{10}$		
Rezistență electrică de volum	$1{,}6 \cdot 10^{10}$ — $3{,}6 \cdot 10^{11}$		
Constantă dielectrică	4,2—5,2		
Tangenta α (pierderi) la 50 Hz	0,13—0,15		

Notă: Datele din literatura de specialitate sînt trecute în paranteză pentru un caz comparabil.

Epruveta prezintă o fisură după determinare.

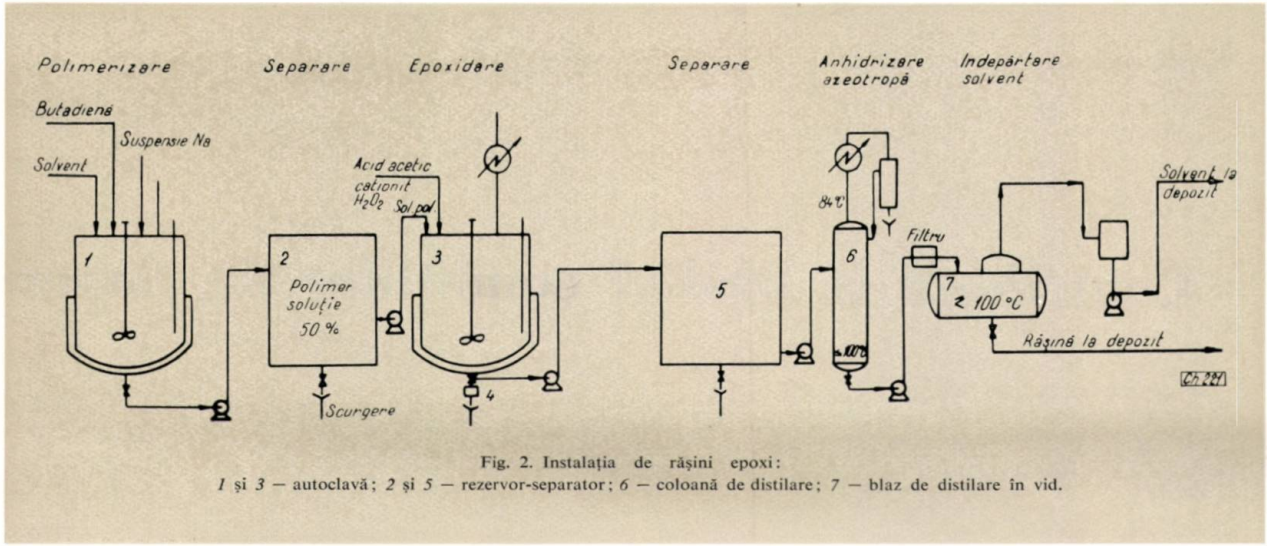


Fig. 2. Instalaţia de răşini epoxi:
1 şi *3* — autoclavă; *2* şi *5* — rezervor-separator; *6* — coloană de distilare; *7* — blaz de distilare în vid.

primele rezultate obţinute şi nu sînt deci o medie. Aceasta este foarte important de reţinut deoarece posibilităţile multiple de întăriri ale acestor răşini pot oferi alte variante de amestecuri care să ducă la obţinerea de caracteristici fizico-mecanice şi mai interesante.

Consideraţii tehnico-economice

Răşinile epoxi poliolefinice sînt produse noi, cu caracteristici şi posibilităţi de aplicare în tehnică foarte variate, îmbogăţind sortimentul materialelor plastice. Aceste răşini sînt comparabile cu răşinile epoxi clasice (preparate din epiclorhidrină şi bisfenol) din punctul de vedere al adezivităţii, al caracteristicilor de izolator electric şi al stabilităţii lor mai bune la radiaţiile ultraviolete. Sistemele de întăriri oferă de asemenea posibilităţi mai largi, putînd mai uşor imprima produsului, după întărire, rezistenţă mai mare la temperaturi mai ridicate. De aceea utilizarea acestor răşini se va extinde considerabil. În anul 1975 ele vor realiza un volum de fabricare comparabil cu acela al răşinilor epoxi folosite astăzi în mod curent [17].

Este interesant de examinat şi aspectul tehnologic al producerii celor două tipuri de răşini epoxi: cel clasic şi cel poliolefinic. În cazul răşinilor epoxi poliolefinice, schema fluxului tehnologic care poate fi schiţată pe baza reacţiilor chimice care au loc în toate fazele procesului este foarte simplă (fig. 2). Multe utilaje sînt confecţionate din oţel obişnuit (secţia de polimerizare a butadienei). Din compararea celor două procese care utilizează ca materii prime clorul şi propena, pentru epiclorhidrină, şi fenolul şi acetona, pentru bisfenol, respectiv butadiena, sodiul, acidul acetic, apa oxigenată, catalizatorul rezultă că la o capacitate identică, investiţiile reprezintă doar circa 40% din costul pentru răşinile clasice în cazul răşinilor epoxi poliolefinice. Aceasta sugerează că şi celelalte costuri afectate operării vor fi comparativ mai reduse. Consumul de materii prime, în cazul răşinilor epoxi poliolefinice, poate fi redus simţitor, constînd, în ultimă analiză, din butadienă, sodiu, apă oxigenată şi mici cantităţi de acid acetic, răşină schimbătoare de ioni cationit, care reprezintă pierderi la manipulare sau recondiţionare.

Un avantaj substanţial al răşinilor epoxi poliolefinice este şi acela al diferenţei greutăţii specifice care este cu 20% inferioară celei a răşinilor epoxi clasice.

Eventualitatea fabricării la noi în ţară a acestor produse va trebui precedată de studii suplimentare. Acestea sînt necesare pentru elaborarea procesului tehnologic cantitativ, precum şi pentru stabilirea cu precizie a domeniilor şi modurilor de utilizare.

Determinările fizico-mecanice ale epruvetelor de turnare s-au făcut la ICECHIM. O parte dintre observaţiile referitoare la pelicule s-au făcut la L.C.C.L.V. — Bucureşti.

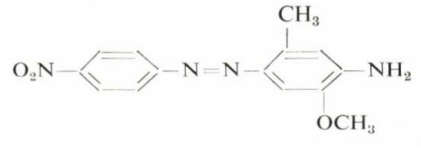
Bibliografie

1. Johnston, C. W. şi Greenspan, F. P. Epoxidized poliolefin resins. În: Modern Plastics nr. 4, apr. 1961, p. 135—143.
2. Greenspan, F. P., Johnston, C. W., Reich, M. Epoxidized poliolefin resins. În: Modern Plastics **37**, nr. 2, 1959, p. 142—226.
3. Wheelock, C. E. Epoxidation of liquid polybutadiene. În: I.E.C. nr. 3, mart. 1958, p. 299—304.
4. Lee, J. A. Epoxi resins, New York, 1950, p. 3—12.
5. Smirnov, N. I. Cauciucuri sintetice, Moscova, 1949.
6. Fitzgerald, W. P. şi Smith Jr. P. V. Resin composition containing epoxidized hydrocarbon polymer as plasticizer. U.S. Patent 2842513, 1958.
7. Greenspan F. P. şi Licht, Jr. R. E. Epoxy resins U.S. Patent 2829135, 1958.
8. Greenspan, F. P. şi Pepe, A. E. U.S. Patent 2826556, 1958.
9. Greenspan, F. P. şi Pepe, A. E. U.S. Patent 2829131, 1958.
10. Crouch, W. W. şi Shotton, J. A. Liquid polybutadiene. În: I.E.C. nr. 10, oct. 1955, p. 2 091—2 095.
11. Greenle, S. O., Pearce, J. W. şi Kawa, J. Film curing by simultaneous esterification and olefin polymerization. În: I.E.C. nr. 7, iul. 1957, p. 1 085—1 088.
12. Schulze, W. A., Crouch, W. W. şi Lynch, C. S. Butadien-stirene elastomers. În: I.E.C. **41**, nr. 2 febr. 1949, p. 414—416.
13. Schmitz, W. R. şi Wallace, I. S. Epoxidations of methyl-oleate with hydrogen peroxide. În: The Journal of The American Oil Chemists Society **31**, nr. 9, sept. 1954, p. 363—365.
14. *** Sympozium: Epoxy plasticizers-stabilizers. În: I.E.C. nr. 6, iun. 1958, p. 861—876.
15. *** Nouveau procédé de fabrication de l'acide peracétique. În: Revue des produits chimiques nr. 12, dec. 1960, p. 615.
16. Gheorghe, M., Robu, C. Cleiuri, lacuri, vopsele pentru industria lemnului. Bucureşti, Editura tehnică, 1962, p. 249—252.
17. Gordon, J. Is epoxidition în Your future? În: Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner **41**, nr. 5 mai, 1962, p. 185—190.

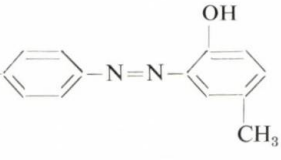
Contribuții la studiul condițiilor de dispersare

În continuarea lucrărilor anterioare [4] se prezintă materialul privitor la condițiile de dispersare în moara coloidală a următorilor coloranți de dispersie:

Ecarlat Reliton G



Galben Reliton G



Ecarlat Reliton BA

Din literatura de specialitate [1, 2] rezultă, așa cum s-a arătat, că morile coloidale prezintă avantajul unei productivități mult mai ridicate decît morile cu bile. Pentru unii coloranți azoici de dispersie (de exemplu, la colorantul Ecarlat Reliton G) utilizarea morii cu bile pentru măcinare fină s-a dovedit chiar a fi contraindicată și pentru motivul că durata îndelungată a procesului de măcinare are drept urmare degradarea gravă a produsului. Amintim că la morile cu bile măcinarea are un caracter discontinuu și durează un număr considerabil de ore, pe cînd la morile coloidale ea are un caracter continuu și durata procesului de măcinare (pentru aceleași cantități) este numai de ordinul minutelor.

În literatura de specialitate [1] se arată că în morile coloidale procesele de măcinare decurg exclusiv pe cale umedă și că, după modul lor de acționare, ele se împart în mori coloidale care acționează prin lovire și mori coloidale care acționează prin frecare. De asemenea se menționează în literatură faptul că natura particulelor, a mediului dispersant și a adaosurilor influențează considerabil asupra duratei procesului și asupra fineței produsului. Aceste considerente au impus efectuarea unui studiu de parametri cu aplicare la condițiile industriale din R.P.R.

În studiul de parametri întreprins s-a lucrat cu o moară coloidală de laborator (tip L 202, fabricat de Dreyer & Holland-Merten G.m.b.H. Sangerhausen, R.D.G.) din categoria morilor coloidale care acționează prin lovire, de un tip frecvent utilizat în industria chimică pe plan mondial.

Partea activă a morii (fig. 1) constă dintr-un rotor compus din trei discuri coaxiale *R* prevăzute cu cîte patru dinți mari, care se rotesc cu 12 000 rot/min printre dinții ficși *S* ai statorului, montați în carcasa circulară. Distanța dintre dinții rotorului și ai statorului este de 0,75 mm. Carcasa este prevăzută la partea superioară cu o pîlnie de alimentare *A* continuă, iar la partea

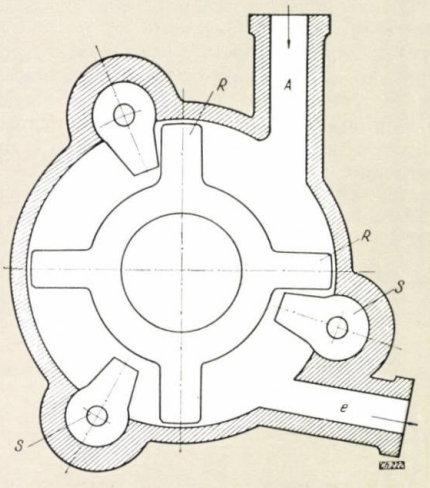


Fig. 1:
A – alimentare; *e* – evacuare; *R* – rotor; *S* – stator.

fină a coloranților azoici de dispersie

Nota II

A. Spiliadis, D. Breţcanu, Rose – Thea Schip,
Georgeta Molău, C. Eftimescu
şi Emilia Panfil

inferioară cu un ştuţ de evacuare *e* continuă, care se poate la nevoie racorda pentru reciclare.

Modul de lucru la această moară coloidală constă în esenţă în alimentarea ei continuă, la un debit constant, cu suspensii sau paste şi reciclarea discontinuă sau continuă a produsului măcinat, pînă la atingerea fineţei dorite. Debitul de alimentare este condiţionat de viscozitatea produsului, pentru produsele foarte fluide admiţîndu-se debite mai mari şi chiar înecarea pîlniei de alimentare.

Materia primă a constat din pastele coloranţilor citaţi, rezultate din filtrări industriale, omogen suspendate în apă şi amestecate cu Dispersil WS uscat în proporţii exact cunoscute.

Pentru definirea compoziţiei suspensiilor cu care s-a alimentat moara coloidală se va exprima în cele ce urmează *proporţia de colorant faţă de apă* prin procentul gravimetric de colorant 100% existent în ansamblul apă-colorant 100% *a*, iar proporţia de Dispersil WS 100% prin cantitatea de Dispersil WS 100% (părţi în greutate) corespunzătoare la 100 părţi în greutate colorant 100% *d*. Conţinutul pastei industriale în apă şi în colorant 100%, obţinută din secţia de fabricare a coloranţilor, a fost determinat în prealabil prin uscare şi titanometric, iar conţinutul de Dispersil WS 100% în produsul comercial uscat (producător fabrica SIN-Bucureşti) a fost determinat în modul descris pentru morile cu bile [4].

Studiul de faţă s-a axat pe variaţia proporţiei de Dispersil WS 100% *d*, a proporţiei de apă *a*, precum şi a numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală *r*. Aceşti parametri au fost consideraţi cei mai importanţi pentru asigurarea reproductibilităţii într-o fabricaţie industrială. În încercările făcute s-a menţinut constant debitul de alimentare cu suspensie al morii coloidale (aproximativ 1 l/min), deoarece s-a considerat că variaţia lui nu va schimba concluziile generale. De asemenea s-a menţinut constantă temperatura de lucru (20—25°C), evitîndu-se, printr-un sistem de răcire, ridicarea ei la valori neconvenabile pentru aparatură şi produs.

Reciclarea suspensiilor măcinate s-a făcut discontinuu (din cauza cantităţilor mici), numărul de reciclări apreciindu-se, de la caz la caz, după natura colorantului şi după scopul experimental urmărit.

Interpretarea rezultatelor măcinărilor executate în diferite condiţii s-a făcut prin determinarea conţinutului procentual *p* în particule mai mari ca 1 μ în colorantul 100%, aplicînd metoda centrifugală pusă la punct anterior de autori [3] prin observaţii microscopice asupra suspensiilor obţinute, precum şi prin controlul tinctorial al acestor suspensii.

Variaţia proporţiei de Dispersil WS 100% *d*

Agenţii de dispersie se adaugă [4] pentru a favoriza dispersarea suspensiilor prin modificarea tensiunilor superficiale, precum şi pentru a reduce la minimum tendinţa de reaglomerare a particulelor. În legătură cu specificul măcinării în morile coloidale din categoria morilor coloidale care acţionează prin lovire, cercetarea a permis să se precizeze rolul agentului de dispersie şi mecanismul măcinării.

Pentru asigurarea reproductibilităţii în fabricarea industrială s-a folosit ca agent de dispersie exclusiv produsul fabricii SIN-Bucureşti, Dispersil WS [4], care s-a evaporat la sec şi a fost utilizat sub formă de pulbere uscată.

În figura 2 se prezintă, comparativ pentru coloranţii citaţi, variaţia conţinutului procentual *p* în particule mai mari de 1 μ în funcţie de variaţia proporţiei de Dispersil WS 100% *d* şi de concentraţia de colorant *a*. În această diagramă s-a menţinut constant pentru toate încercările numărul de reciclări prin moara coloidală $r = 3$.

În continuare se enumără unele concluzii care se desprind din examinarea diagramei din figura 2, precum şi a altor încercări suplimentare.

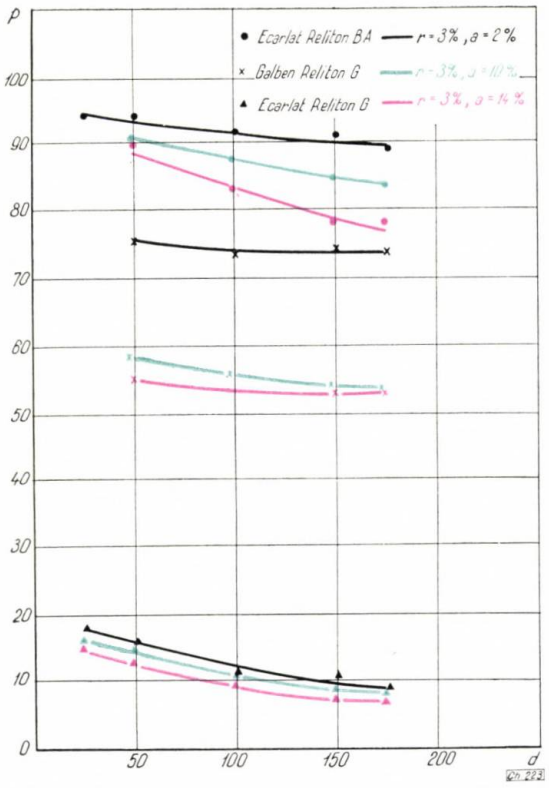


Fig. 2.

Finețea măcinării nu este influențată decît în foarte mică măsură de proporția de Dispersil WS 100% d în decursul măcinării, curbele avînd o alură practic orizontală. Într-adevăr (fig. 2), în cazul colorantului Ecarlat Reliton G, pentru variații importante ale proporției de Dispersil WS 100% ($d = 25-175$), procentul de particule mai mari ca 1 μ p înregistrează doar variații mici: $p = 8-18\%$ (pentru $a = 2\%$), $p = 7-14\%$ (pentru $a = 10\%$) sau $p = 8-14\%$ (pentru $a = 14\%$). Observații similare se pot face și pentru Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA. Ținînd seamă de aceste observații, se poate afirma că rolul Dispersilului în procesul elementar de măcinare, prin șocuri între particule, este foarte redus sau practic nul, factorul esențial în acest proces fiind acțiunea de lovire intensă și extrem de rapidă dintre particulele de colorant.

Natura colorantului (probabil structura și duritatea sa cristalină) are un rol esențial în procesul de măcinare în moara coloidală, unde acțiunea elementară de măcinare constă în primul rînd în șocul dintre particulele mai mult sau mai puțin dure. Într-adevăr, așa cum rezultă din figura 2, pentru același număr de reciclări, aceeași proporție de apă și aceleași proporții de Dispersil, finețea rezultată după măcinarea colorantului Ecarlat Reliton G este întotdeauna mai mare decît la Galben Reliton G, și la acesta din urmă mai mare decît la Ecarlat Reliton BA. Astfel, pentru $r = 3$, $a = 2\%$ și $d = 100$, la coloranții Ecarlat Reliton G, Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA s-au obținut conținuturi procentuale în particule mai mari ca 1 μde, respectiv, 12, 74 și 91,5%.

Aceeași concluzie pare a fi confirmată și de faptul că, așa cum rezultă din figura 2, decalajul între gradul de finețe pentru cei trei coloranți se micșorează și finețea este mai avansată atunci cînd suspensiile sînt mai concentrate, deci atunci cînd numărul de șocuri eficace între particule crește. Astfel, la colorantul Ecarlat Reliton BA, pentru $a = 2\%$ și $d = 175$ se obține $p = 89\%$, iar pentru $a = 14\%$ și $d = 175$ se obține $p = 77\%$.

Pentru a clarifica unele probleme în legătură cu rolul Dispersilului s-a făcut pentru cei trei coloranți o serie de încercări paralele, în care măcinarea în moara coloidală a decurs fără Dispersil. La unele încercări s-a determinat conținutul procentual p în particule mai mari ca 1 μ fără a adăuga Dispersil după măcinare, iar la altele s-a determinat acest conținut după ce s-a adăugat Dispersil în proporție $d = 150$ imediat după măcinare. Rezultatele obținute apar în tabela 1 comparativ cu încercările în care aceeași cantitate de Dispersil a fost adăugată încă înainte de măcinare. În toate aceste încercări, pentru fiecare colorant în parte, ceilalți parametri ai măcinării (a și r) au fost menținuți constanți.

Tabela 1

Denumirea colorantului	Parametrii constanți		p la măcinări executate cu 150 p. Dispersil, %	p la măcinări executate fără Dispersil	
	r, număr de treceri	a, %		se adaugă 150 p. Dispersil imediat după măcinare, %	nu se adaugă Dispersil după măcinare, %
Ecarlat Reliton G	3	2	12	17	61
Galben Reliton G	20	10	43	68	—
Ecarlat Reliton BA	20	25	56	51	—

Din examinarea acestei tabele rezultă clar că rezultatele obținute la măcinările executate cu Dispersil sînt foarte apropiate de rezultatele obținute la măcinările executate fără Dispersil, la care însă s-a adăugat Dispersil imediat după măcinare (coloanele 4, 5). Dimpotrivă, gradul de finețe obținut la încercările paralele la care nu s-a adăugat Dispersil nici înainte și nici după măcinare este mult mai coborît (coloana 6). Aceste observații confirmă ipoteza formulată anterior că rolul Dispersilului în procesul elementar de măcinare prin șocuri între particule în moara coloidală este foarte redus și precizează că rolul său este de a împiedica reaglomerarea particulelor după măcinarea propriu-zisă. În scopuri industriale, însă, este necesar să se adauge cantitățile indicate de Dispersil înainte de măcinare, pentru a asigura stabilitatea suspensiilor măcinate, precum și pentru a asigura o bună fluiditate a acestor suspensii și a evita manipulări ulterioare greoaie și nepractice.

Variația proporției de colorant față de apă *a*

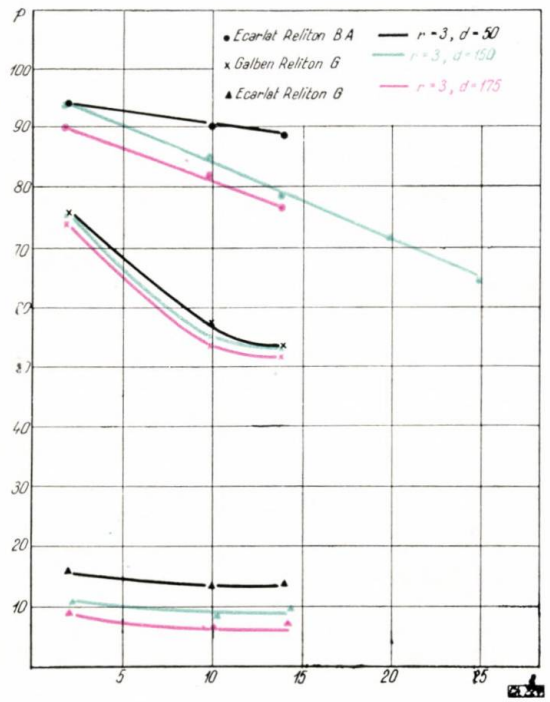
Din practica de laborator s-a constatat că proporția de apă din suspensiile care se macină la moara coloidală are o mare importanță în rezultatele care se obțin la măcinare, în special la coloranții care prin natura lor se macină mai greu (Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA).

În figura 3 se prezintă comparativ pentru coloranții citați variația conținutului procentual p în particule mai mari ca 1 μ în funcție de variația proporției de colorant față de apă și în funcție de variația proporției de Dispersil. În această diagramă s-a menținut constant, pentru toate încercările, $r=3$. În figura 4 se menține constant d și se variază numărul de reciclări r.

Din examinarea diagramelor din figurile 3 și 4 se desprind unele concluzii.

Finețea măcinării este într-o mare măsură influențată de proporția de colorant față de apă mai ales la coloranții Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA, care, așa cum s-a arătat, se macină mai greu, probabil datorită structurii și durității lor cristaline. La colorantul Ecarlat Reliton G, unde, datorită probabil structurii sale cristaline, măcinarea decurge în general mai ușor, concentrația față de apă a colorantului are un rol mult mai mic. Într-adevăr, de exemplu, la colorantul Ecarlat Reliton BA, menținînd constante $r = 3$ și $d = 150$ (fig. 3), la o variație a procentului gravimetric de colorant 100% față de ansamblul apă-colorant de la $a = 2$ la $a = 25\%$, p scade progresiv de la $p = 91$ la $p = 63\%$. Pentru aceeași variație a lui a, la colorantul Ecarlat Reliton G nu se înregistrează aproape nici o variație în valoarea lui p, acesta rămînînd mereu în intervalul $p = 9-11\%$.

Fig. 3.



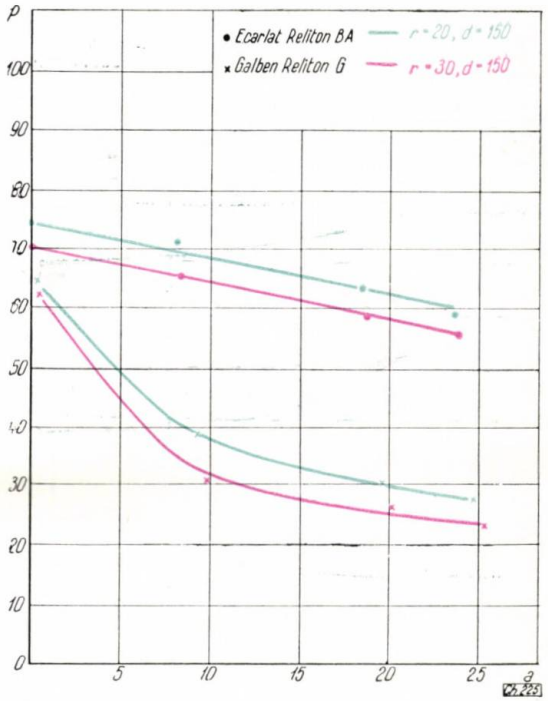


Fig. 4.

Aceste observații par a întări ipoteza formulată că rolul esențial în măcinarea coloidală îl au intensitatea și frecvența șocurilor directe între particulele mai mult sau mai puțin dure ale coloranților, deoarece este evident că prin mărirea concentrației frecvența acestor șocuri crește foarte mult. Efectul creșterii frecvenței șocurilor dintre particule este mai evident la coloranții Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA, unde eficacitatea unui șoc este probabil mai mică datorită structurii și durității cristaline, decît la colorantul Ecarlat Reliton G.

Din încercările menționate se desprinde necesitatea de a folosi pentru preparare, în vederea măcinării în moara coloidală a suspensiilor de coloranți, cantitățile optime de apă care asigură condiții bune în procesul de măcinare, precum și o bună fluiditate.

Variația numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală *r*

Așa cum era de așteptat, numărul de reciclări ale produsului prin moara coloidală are o mare influență asupra gradului de măcinare, prin sporirea numărului de șocuri între particule.

În figura 5 se prezintă comparativ pentru coloranții citați variația conținutului procentual p în particule mai mari ca 1 μ în funcție de variația numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală r pentru diverse valori ale lui a. În această diagramă s-a menținut constant pentru toate încercările $d = 150$.

Din examinarea diagramei din figura 5 se desprind unele concluzii.

Creșterea numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală are o mare influență asupra gradului de dispersare, în special la coloranții Galben Reliton G și Ecarlat Reliton BA, care se macină mai greu,

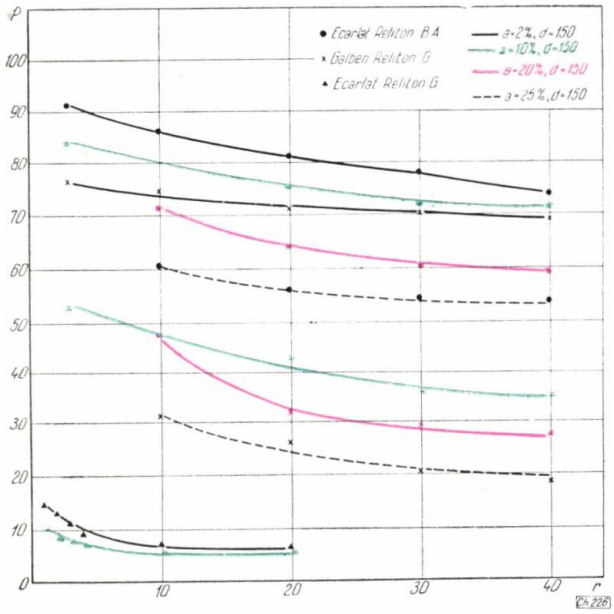


Fig. 5.

probabil, datorită structurii și durității lor cristaline. La colorantul Ecarlat Reliton G, unde, datorită probabil structurii sale cristaline, măcinarea decurge în general mult mai ușor, numărul de reciclări are un rol foarte mic. Într-adevăr, de exemplu la colorantul Galben Reliton G, menținînd constante $a = 10\%$ și $d = 150$, la o variație a numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală de la $r = 3$ la $r = 40$, p scade progresiv de la $p = 53$ la $p = 34\%$. Din aceste observații rezultă clar importanța pe care o prezintă creșterea numărului de șocuri între particulele de colorant mai mult sau mai puțin dure, prin creșterea numărului de reciclări ale produsului prin moara coloidală.

Această concluzie este întărită și de observația că la concentrații mai mari ale colorantului în sistemul apă-colorant, unde frecvența șocurilor între particule este oricum mai mare, efectul creșterii numărului de reciclări se face mai simțit. Astfel, în cazul colorantului Galben Reliton G, cînd r crește de la 3 la 40, pentru $a = 2\%$ se înregistrează o scădere a lui p de la 76 la 69%, iar pentru $a = 25\%$ de la 31 la 19%.

Toate aceste observații duc la concluzia că în industrie, unde se va aplica reciclarea continuă, va trebui stabilit exact, de la caz la caz, numărul de reciclări necesare, la o proporție de apă convenabil aleasă.

Studiul parametrilor expus reprezintă materialul de bază pentru stabilirea condițiilor optime de măcinare a coloranților.

În tabela 2 se prezintă parametrii optimi care au fost stabiliți pe baza studiului menționat pentru fiecare colorant, luînd în considerare caracteristicile uzuale ale pastelor filtrate, precum și economicitatea reciclărilor.

Observațiile microscopice executate comparativ cu produsele rezultate prin măcinările în mori cu bile au permis să se aprecieze că, deși conținutul în particule mai mari ca 1 μ este la unii coloranți mai mare la morile coloidale decît la morile cu bile (de exemplu 56% față de 33% la Ecarlat Reliton BA), totuși, în ansamblu, compoziția granulometrică este mult mai omogenă la morile coloidale, majoritatea particulelor fiind mai mici decît 2 μ. Rezultatele tinctoriale au confirmat de altfel buna comportare tinctorială a coloranților măcinați în mori coloidale.

Tabela 2

Denumirea colorantului	d, părți Dispersil	a, %	r, numărul de reciclări	p, %	Probă tinctorială	Observații microscopice
Ecarlat Reliton G	150	14	3	9	bine	Majoritatea particulelor sub 2 μ; rare particule de 4—10 μ.
Galben Reliton G	150	20	20	30	bine	Majoritatea particulelor sub 2 μ; rare particule de 4—10 μ.
Ecarlat Reliton BA	150	25	20	56	bine	Majoritatea particulelor sub 2 μ; rare particule de 4—10 μ.

Ținem să aducem pe această cale mulțumiri Laboratorului central coloristic pentru ajutorul prețios pe care ni l-a acordat în efectuarea probelor tinctoriale.

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, Editura tehnică, București, 1960, p. 463.
2. Planovskaia, A. Metode de fabricare a coloranților organici sintetici fin dispersați. În: Himiceskaia promîșlennost, **3**, nr. 2, febr. 1958, p. 249—258.
3. Spiliadis, A., Breţcanu, D. și Cornea, V. Metodă de determinare a curbelor granulometrice aplicată în domeniul coloranților. În: Rev. Chim. **12**, nr. 4, apr. 1961, p. 220—223.
4. Spiliadis, A., Breţcanu, D., Schip, R., Cornea, V., și Panfil, E. Contribuții la studiul condițiilor de dispersare fină a coloranților azoici de dispersie. Nota I. În: Rev. Chim. **14**, nr. 2, febr. 1963, p. 24—90.

Materiale cromoplastice — un nou tip de materiale folosite pentru studiul comportării construcțiilor prin încercări pe modele

N. Goldenberg și E. Cosma

Verificarea experimentală pe machete a studiilor teoretice și a proiectelor în construcțiile civile, industriale și construcții de mașini a căpătat în ultimii ani o tot mai largă răspîndire.

Experimentările pe machete urmăresc elucidarea unor probleme importante, cum ar fi studiul repartiției eforturilor sau determinarea măririi deformațiilor sub sarcină statică sau dinamică, precum și verificarea unor cercetări teoretice.

În afara experimentărilor pe modele ce se execută chiar pe materiale tradiționale de construcție, în ultimul timp a început să se folosească materialele plastice drept materiale pentru construcția modelelor.

Dintre metode, mai cunoscută este fotoelasticimetria, care se bazează pe efectele de polarizare a luminii, care se pot obține cu anumite materiale plastice. Fotoelasticimetria are largi domenii de aplicare în studiul pe modele al deformațiilor elastice. Cu toate că s-au făcut unele cercetări și pentru utilizarea metodei în studiul deformațiilor plastice, dificultățile experimentale au limitat extinderea metodei în acest domeniu.

În cadrul preocupărilor pentru dezvoltarea studiilor pe modele, catedra de mecanică* a Institutului de construcții-București a început în anul 1957, cu concursul secției pentru prelucrarea și încercarea materialelor plastice din cadrul ICECHIM, experimentări asupra modelelor din material plastic.

Primele studii [1] au fost întreprinse pe modele executate din plăci și bare din PCV rigidă.

Continuîndu-se cercetările, s-a obținut o categorie nouă de materiale deosebit de interesante pentru studiile pe modele. Aceste materiale au pus baza unei noi metode de cercetare pe modele, numită cromoplasticitatea [2].

Principiul de bază al cromoplasticității constă în proprietatea unor materiale plastice de a-și schimba culoarea în mod diferențiat la compresiune și tracțiune în zonele solicitate. Practic, dacă se ia o bară din material cromoplastic și se supune la încovoiere, în zona plastifiată supusă la tracțiune culoarea se deschide, iar în zona plastifiată supusă la compresiune culoarea se închide. Distincția este perfect netă și, în afara celor două zone, apare foarte clar regiunea în stare elastică, unde culoarea inițială se păstrează nemodificat.

Închiderea culorii este însoțită de o creștere a transparenței, iar deschiderea ei de o creștere a opacității. Materialul cromoplastic a fost elaborat în mai multe variante, toate avînd la bază compounduri vinilice.

Dintre aceste compounduri care prezintă fenomenul cromoplastic s-au ales numai cîteva, avînd drept criteriu de selecție, pe de o parte, sensibilitatea fenomenului — adică o diferență netă de culoare a materialului atît între zonele solicitate diferit (la tracțiune și la compresiune) cît și între culoarea materialului solicitat și cea a materialului nesolicitat —, iar pe de altă parte obținerea unor materiale cu valori fizico-mecanice cît mai bune.

Această selecție s-a făcut în urma unui studiu asupra influenței condițiilor tehnologice de obținere a materialului, naturii și caracteristicilor ingredienților și condițiilor de încercare, asupra sensibilității fenomenului și, de asemenea, asupra mărimilor fizico-mecanice ale materialului cromoplastic.

Din aceste materiale se pot obține bare și plăci de diferite dimensiuni. Materialul se poate curba la

* Sub conducerea prof. dr. ing. Șt. Bălan și conf. ing. S. Răutu.

cald, suda și prelucra cu scule uzuale (în cazul sculelor de așchiere este bine ca viteza de așchiere să fie mică, pentru a evita supraîncălzirile locale, care duc la degradarea materialului), astfel încît oferă multe posibilități de construcție a modelelor pentru studii. Dintre diferitele compounduri realizate, în lucrarea de față se va prezenta materialul CSDP-30, care a fost cercetat în mai mare măsură. Caracteristicile fizico-mecanice ale acestui compound sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Rezistența de rupere la tracțiune, kgf/cm²	550—600
Rezistența de rupere la compresiune, kgf/cm²	580—600
Rezistența de rupere la încovoiere, kgf/cm²	580—680
Modulul de elasticitate, kgf/cm²	32 000—36 000
Duritatea Brinell, kgf/cm²	1 070
Rezistența la șoc, kgf.cm/cm²	140
Rezistența la forfecare, kgf/cm²	490

Materialul cu valorile menționate respectă cu foarte mici abateri diagrama $\sigma - \varepsilon$ a lui Prandtl, lucrînd elastic în domeniul $\sigma < \sigma_{curgere}$ și plastic în domeniul $\sigma = \sigma_{curgere}$ (fig. 1).

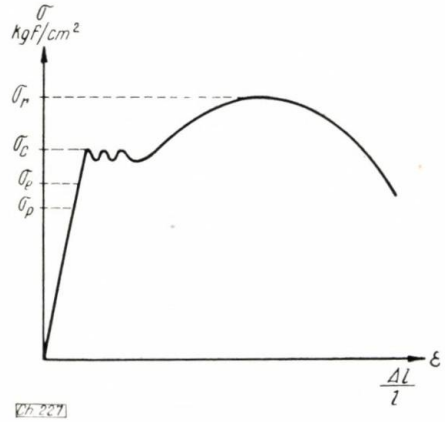


Fig. 1.

În cazul solicitării la forfecare (după metoda ASTM), este foarte interesant modul de apariție a colorației.

Astfel, ca și în cazul solicitării la încovoiere, solicitarea la forfecare este compusă dintr-un efort de tracțiune și un efort de compresiune. De exemplu, dacă se ia o placă și se supune la forfecare cu ajutorul unui poanson vor apărea în secțiunea solicitată două zone concentrice colorate diferit, ceea ce indică un efort de tracțiune (zona albă) și un efort de compresiune (zona închisă și transparentă). Pe partea cealaltă a probei, datorită repartițiilor eforturilor, ordinea zonelor este inversă. Intensitatea colorației acestei zone crește o dată cu mărirea forței de solicitare. Dacă se secționează o probă solicitată se poate vedea clar direcția planurilor de forfecare după care s-a forfecat materialul (fig. 2).

În continuare se dau cîteva valori și felul de comportare a compoundului CSDP-30 la forfecare.

Pentru elucidarea studiului fenomenului de curgere s-a analizat modul de comportare a materialului cromoplastic la solicitări compuse, folosindu-se bare de secțiune tubulară.

Încercările s-au efectuat cu ajutorul unui aparat construit special în Laboratorul de mecanică a construcțiilor din cadrul Institutului de construcții — București. Materialul supus la torsiunea pură se

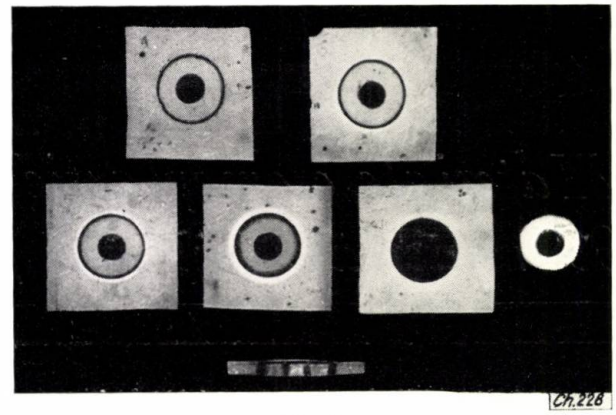


Fig. 2.

deformează plastic, schimbîndu-și culoarea. De asemenea, s-a constatat că începutul curgerii coincide destul de satisfăcător cu legea lui Mises — conform căreia lucrul mecanic de deformație a schimbării de

Tabela 2

Nr. crt.	Rețeta	Viteza de solicitare, mm/min	Efortul unitar, kgf/cm²	Observații
1	CSDP-30	5	315	Efectul foarte slab
2	CSDP-30	5	365	Efectul devine vizibil
3	CSDP-30	5	410	Efectul s-a accentuat
4	CSDP-30	5	465	Efectul este intens
5	CSDP-30	5	490	Proba s-a rupt

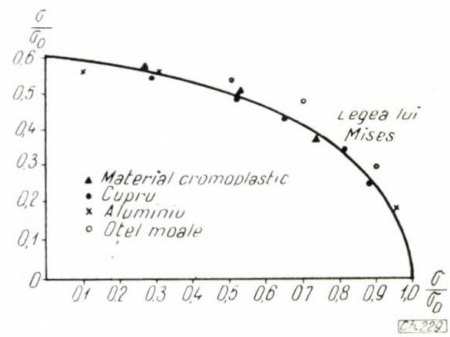


Fig. 3.

volum atinge o anumită valoare caracteristică fiecărui material. În figura 3 sînt date rezultatele încercărilor efectuate pentru a se stabili autenticitatea legii lui Mises la materialul cromoplastic, în comparație cu rezultatele obținute de Taylor—Quiney la cupru, aluminiu și oțel moale.

Abaterile de la legea lui Mises ale materialului cromoplastic sînt aceleași ca și în cazul metalelor. Materialul își schimbă culoarea și în cazul unei solicitări compuse, iar valorile obținute arată că materialul cromoplastic se comportă asemănător metalelor. Faptul că solicitarea este compusă nu afectează cu nimic apariția colorației și sensibilitatea fenomenului.

În condiții atente de obținere a materialului și de execuție a modelelor se poate asigura perfect ortotropia rezistențelor. Această calitate este determinată de faptul că polimerii vinilici (în speță policlorura de vinil), avînd un grad de cristalinitate redus, nu permit un grad de orientare remarcabilă. Acest fapt a fost verificat și experimental, prin determinarea caracteristicilor unei bare de CSDP-30 obținute prin extrudere și căreia la preluare i s-au impus diverse grade de etirare.

Din tabela 3, în care se prezintă rezultatele acestei experimentări, rezultă următoarele:

Procesul de etirare nu influențează prea mult valorile mecanice, ceea ce ar constitui un indiciu al schimbării de structură, materialul păstrînd aproximativ aceleași valori ca în cazul materialului neetirat. Se pare că la viteza de etirare de 3 m/min, după cum reiese din tabelă, materialul prezintă o oarecare superioritate față de celelalte materiale. Nu se poate trage însă nici o concluzie și se consideră această valoare accidentală, neobservîndu-se pînă la această probă nici o tendință a materialului etirat de a-și schimba valorile fizico-mecanice.

La toate compoundurile obținute, apariția culorii marchează limita începerii deformațiilor plastice. Aceasta fiind o caracteristică a materialului, valorile solicitărilor la care apare efectul cromoplastic depind de condițiile concrete ale experimentării.

Valorile practice depind în mare măsură de viteza de solicitare, fapt întîlnit, de altfel, și la celelalte materiale plastice. O serie de experiențe au avut drept scop tocmai cunoașterea acestei dependențe. Rezultatele sînt redate în tabela 4.

Tabela 3

Nr. crt.	Modul de prelucrare	kgf/cm² 1 σ_t	2 σ_c	3 σ_i	4 E	5 HB
1	Presare	600	580	570	28 200	1 020
2	Extrudere fără etirare	—	550*	550	25 000	1 400
3	Extrudere cu etirare, viteza de etirare, m/min		540			
	1,12	—	490	530	23 000	1102
	1,50	—	460	545	26 000	1100
	25,5	—	490	545	21 000	1180
	2,40	—	495	545	28 000	1002
	2,70	—	490	565	28 400	1103
	3,00	—	525	580	27 600	1100

* Cele două valori indică direcțiile paralelă și perpendiculară cu direcția de solicitare.

Tabela 4

Nr. crt.	Viteza de solicitare, mm/min	Deformația, % crom. ε	rup. ε	Efortul unitar, kgf/cm² crom. σ_t	rup. σ_t
1	2	1,6	33	460	615
2	4	1,6	33	460	615
3	6	1,5	31	460	605
4	50	1,3	29	490	640
5	60	1,3	29	505	650
6	150	1,2	26	515	665
7	300	1,15	25	520	650
8	500	1,1	25	520	680

Observații

Încercările au fost efectuate pe materialul CSDP-30, la o temperatură de 22°C (temperatura mediului ambiant).

Din tabela 4 și, în special, din figurile 4—7 reiese foarte clar că:

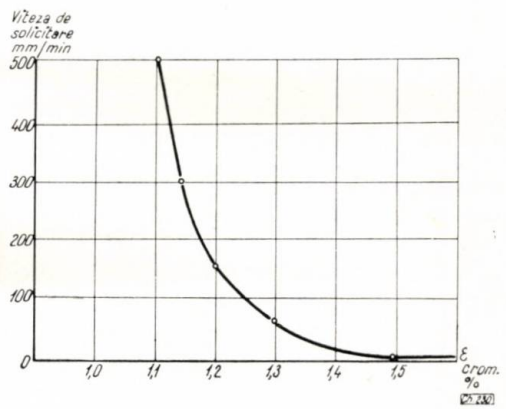


Fig. 4.

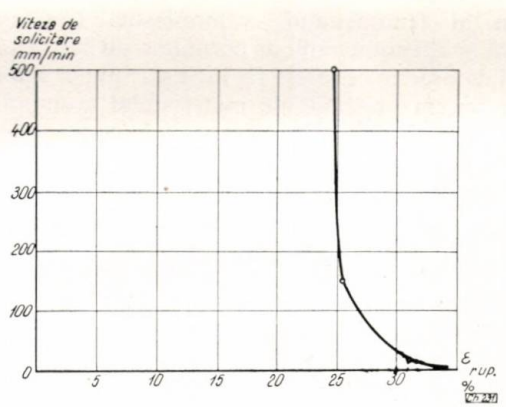


Fig. 5.

La viteze cu valori mai mici de 60 mm/min, alungirea este mai pronunțată (atît cea la efectul cromoplastic cît și cea de rupere), iar rezistența la rupere este mai mică și apariția efectului este puțin întîrziată.

La viteze cu valori mai mari de 60 mm/min alungirea scade, iar rezistența la rupere crește.

Apariția fenomenului este legată și de temperatura la care se face solicitarea.

Dacă materialul este deformat la temperatura camerei și are culorile specifice bine conturate, încălzit la o temperatură de circa 110°C își pierde această colorație o dată cu revenirea geometrică. Chiar dacă se iau măsuri ca proba să nu-și poată reveni geometric

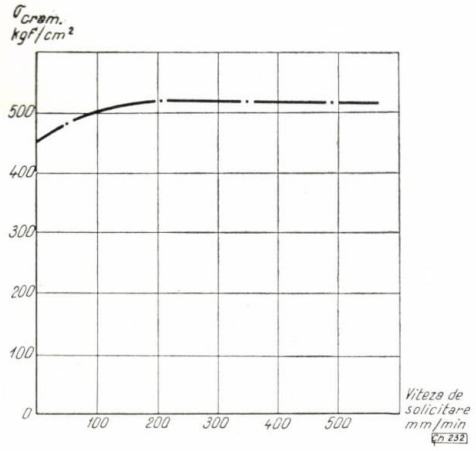


Fig. 6.

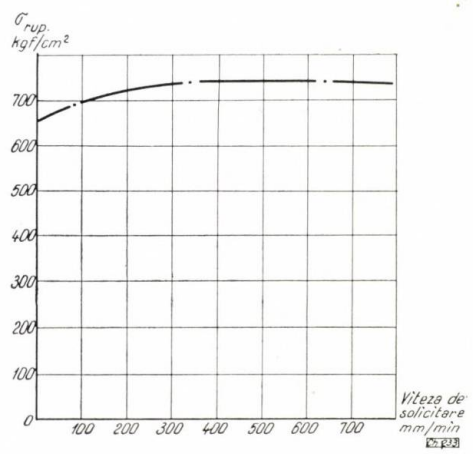


Fig. 7.

prin încălzire, totuși coloratia dispare complet. Materialul răcit, solicitat din nou, prezintă fenomenul în mod normal.

Dacă o probă se încălzește înainte de solicitare și apoi se solicită, coloratia nu apare nici la temperatura la care a fost încălzită, nici cînd se răcește.

Toate aceste fapte foarte interesante sînt doar puncte vagi de plecare pentru elucidarea problemei naturii acestui fenomen.

Ipoteze asupra naturii fenomenului cromoplastic

Una dintre cele mai interesante probleme este, fără îndoială, explicarea naturii și mecanismului intern al fenomenului cromoplastic. Cunoașterea naturii și a fenomenului ar permite o dirijare a tehnologiei de preparare în așa fel încît s-ar putea valorifica la maximum posibilitățile materialului cromoplastic.

Demne de remarcat sînt cîteva comportări ale acestui material în diverse împrejurări.

Dacă se încălzește o bară de material cromoplastic după ce a fost solicitată și după ce a apărut coloratia specifică la o temperatură de circa 80—90°C și dacă printr-un sistem oarecare se menține deformația, totuși culoarea dispare.

De asemenea, s-a observat că acest efect de colorare nu apare la materialele din polimer necompoundat, fiind propriu numai unui amestec, și, mai mult decît atît, intensificarea coloratiei crește cu procentul de ingredienți din amestec (socotind ca ingredienți stabilizatorul și lubrifiantul). S-a observat că maximum de coloratie se capătă la un procent de 2% ingredienți. O valoare sporită nu intensifică efectul și, mai mult decît atit, înrăutățește calitățile fizico-mecanice ale materialului. Aceste cîteva fapte au dus la o primă ipoteză, care caută să explice fenomenul printr-un mecanism de orientare moleculară cu variația gradului de cristalinitate. În sprijinul acestei ipoteze stă analogia comportării altor polimeri, care, spre deosebire de cei vinilici, au un grad de cristalinitate ridicat. Se știe că unii polimeri, ca, de pildă, poliamidele sau poliolefinele, sînt mai transparenți în stare amorfă decît în stare cristalină. Supuși la tracțiune, la acești polimeri, pe măsură ce sînt etirați, are loc o orientare a lanțurilor moleculare și se înregistrează și o opacifiere asemănătoare ca aspect cu efectul de albire a compoundurilor obținute de autori. Orientarea obținută prin etirare dispare prin încălzire, întocmai ca la materialele cromoplastice.

Împotriva acestei ipoteze pledează faptul binecunoscut că polimerii vinilici au un grad de cristalinitate foarte scăzut.

Se știe că analiza roentgenografică, în majoritatea cazurilor, poate pune în evidență cristalinitatea polimerilor atunci cînd există. Astfel, un colectiv de la Universitatea București, format din conf. D. Bally și asist. L. Beneș, a făcut o serie de cercetări roentgenografice.

S-au supus unei analize roentgenografice cîteva probe din material cromoplastic. Astfel, s-au expus două probe sub formă de bară cu $\varnothing = 2{,}5$ mm unui fascicul de raze X, timp de 15 ore. S-a lucrat cu o cameră Debye-Scherer cu diametrul de 57 mm. Condițiile de lucru au fost: 38 kV, 10 mA, anod de cupru și filtru de nichel.

Din probele expuse, una era nesolicitată, iar cealaltă era tensionată, schimbarea de culoare în zona respectivă fiind foarte evidentă. În cazul cînd materialul tensionat ar fi prezentat o oarecare orientare, atunci ar fi apărut în mod diferențiat la roentgenogramă inelele de difracție caracteristice orientării.

S-au obținut ambele roentgenograme identice (și pentru proba solicitată și pentru cea nesolicitată),

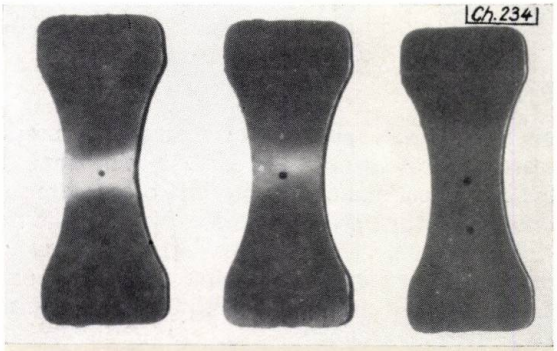


Fig. 8.

ele neprezentînd inelul de difracție caracteristic substanței amorfe (în jurul găurii centrale), cele două roentgenograme între ele nediferențiindu-se cu nimic.

S-au făcut foarte multe determinări roentgenografice, lucrîndu-se în diverse condiții și la diverse expuneri, însă nu s-a obținut nici un rezultat care să marcheze o orientare.

În timpul cercetărilor roentgenografice s-a observat o comportare foarte interesantă a acestui material, și anume proba expusă se colorează puternic exact în punctul unde fasciculul de raze X atinge materialul. Este demn de remarcat că această colorație este diferențiată, și anume: în zona solicitată este mai deschisă, iar în zona nesolicitată este mai închisă (fig. 8).

O a doua ipoteză ce încearcă să explice natura fenomenului cromoplastic presupune că la baza acestui fenomen stă o solvatare diferențiată a componentelor sub acțiunea eforturilor diferite. În sprijinul acestei ipoteze se aduce faptul că transparența compoundurilor vinilice este dependentă de compatibilitatea componenților. Însă această ipoteză nu explică modificarea integrală a culorii la eforturi, precum și posibilitatea de a trece de la o culoare la alta instantaneu, prin modificarea tipului de solicitare.

O a treia ipoteză încearcă să explice fenomenul ca un efect de difracție diferențiată întîlnit sub alte aspecte la geluri și la dispersii coloidale, în care s-au încadrat — cu oarecare aproximație — și compoundurile noastre.

Pînă în prezent, pentru aceste două ipoteze nu s-au făcut studii teoretice și experimentale. Se preconizează studierea lor cu ajutorul atomilor marcați.

Aplicații

Față de teoria plasticității, care în cazul studierii unor sisteme complicate de rezistență necesită calcule laborioase — care pot fi foarte ușor surse de erori mari — și uneori este chiar insuficientă ca bază pentru rezolvarea unor probleme practice, cromoplasticitatea — noua metodă de cercetare — prezintă o serie de avantaje.

Avantajele de ordin practic ale acestei metode se obțin în cadrul dinamicii încercărilor și în domeniul indicațiilor de calcul pe care le dă apariția articulațiilor plastice și a zonelor de plastifiere prin schimbarea culorii.

Avantajele de ordin teoretic constau în stabilitatea comportării sistemelor de rezistență și a fenomenelor secundare care apar și în obținerea unor indicații mai complete și chiar noi, care pînă acum erau numai ipoteze sau rezultate obținute prin calcule matematice foarte complicate.

Din cercetările efectuate de către catedra de mecanica construcțiilor s-a dovedit că noua metodă — în cazul unor sisteme de rezistență complicate — permite de la început o apreciere de ordin calitativ în ceea ce privește locul și ordinea apariției articulațiilor plastice și determinarea secțiunilor periculoase, ea fiind totodată singurul mijloc de verificare a exactității calculelor.

Dintr-o serie de experiențe s-a verificat că ordinea apariției articulațiilor plastice reieșită din calculele teoretice este cea adevărată și că ele iau naștere numai la capetele barelor, și nu la noduri, din care cauză se obține un surplus de rezistență a grinzii, care — în unele cazuri — ajunge pînă la 7%.

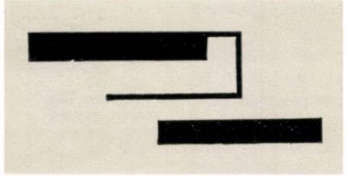
La unele sisteme de rezistență s-a determinat evoluția zonelor de plastifiere în funcție de solicitare, lucru ce nu se putea obține prin metodele cunoscute pînă în prezent. În acest caz s-au determinat zonele de plastifiere, capacitatea portantă a sistemului de rezistență și coeficientul de distribuție a eforturilor.

Datorită acestor rezultate s-au putut da unele indicații atît asupra modului cel mai avantajos de distribuție a golurilor într-o placă cît și asupra modului cel mai rațional de armare a lor — fapt care pe viitor poate evita supradimensionările și aduce economii însemnate la prețul de cost al construcțiilor.

În prezent se studiază posibilitatea utilizării modelelor din material cromoplastic pentru rezolvarea unor probleme de plasticitate plană, care pînă în prezent nu au putut fi rezolvate cu metodele tradiționale de cercetare.

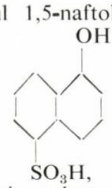
Bibliografie

1. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. Introducerea maselor plastice SDP în studiul construcțiilor pe modele la scară redusă. În: Comunicări ale Academiei R.P.R., nr. 9, sept. 1958.
2. Bălan, St., Răutu, S., Goldenberg, N. și Petcu, V. Cromoplasticitatea, o nouă metodă de studiere a comportării construcțiilor pe modele la scară redusă. În: Comunicări ale Academiei R.P.R. nr. 11, nov. 1958.
3. Bălan, St., Răutu, S., Arcan, M. și Petcu, V. Studiul comportării construcțiilor prin încercări pe modele de masă plastică. În: Studii și cercetări de mecanică aplicată, nr. 1, ian. 1959.
4. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. Studiul comportării construcțiilor în zona elastoplastică cu ajutorul modelelor cromoplastice. În: Revista construcțiilor și a materialelor de construcții, nr. 1, ian. 1960.
5. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. Isledovanie povedeniia balki vi randeliia v uprovo — plasticeskoizone pri pomoșci hromoplasticeskoi modele. În: Stroțelaniia mecanika i rasciot skorujenii, nr. 2, febr. 1960.
6. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. În legătură cu calculul de ordinul II al capacității portante a cadrelor. În: Studii și cercetări de mecanică aplicată, nr. 2, feb. 1959.
7. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. A New method for studying the behaviour of structures in the elastoplastic range — Cromoplasticity. În: Revue de Mécanique Appliquée, nr. 1, ian. 1959.
8. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. Scheme de rupere la grinzi static nedeterminate cu secțiune variabilă. În: Studii și cercetări de mecanică aplicată, **42**, nr. 5, mai 1961.
9. Bălan, St., Răutu, S. și Petcu, V. Experimentelles Studium der Tragfähigkeit eines Balkennetzes mit Hilfe eines chromoplastischen Modelles. În: Bauplanung und Bautehnik, nr. 11, nov. 1961.



Contribuții la analiza acidului 1,5-naftolsulfonic

Felicia Brodman
și
Lidia Teodorescu

Acidul 1,5-naftolsulfonic, denumit și acid azurinic, cu formula:  G.M. = 224,2, este un intermediar folosit în industria coloranților și a pigmenților.

Acidul liber, cu punct de topire 110—120°C, și sarea de sodiu sînt foarte ușor solubile în apă. Acidul azurinic se utilizează drept componentă de cuplare la prepararea unor coloranți azoici pentru lînă și bumbac (acid *p*-aminosalicilic → α-naftilamină → acid azurinic și alții) și îndeosebi prin cuplarea sa cu α-naftilamina diazotată la obținerea unui pigment azoic pentru materiale plastice și cerneluri tipografice.

Una dintre căile de preparare industrială a acidului azurinic pornește de la acidul 1,5-naftilaminsulfonic (acid Laurent) prin trecerea — la tratare cu soluție de bisulfit de sodiu — într-o combinație bisulfitică, urmată de descompunerea acesteia cu hidroxid de calciu, cînd se formează sarea de sodiu a produsului final; prin acidulare și concentrare se separă acidul azurinic.

Așa cum rezultă din această sinteză, acidul azurinic poate conține o serie de impurități:

1) acid Laurent, ca materie primă nereacționată;

2) produse care însoțesc acidul Laurent tehnic, ca, de exemplu, acid Cleve, acid peri;

3) combinații care rezultă din sinteză, ca, de exemplu, produse intermediare din reacție (combinație bisulfitică etc.).

Pentru unele utilizări este necesară cunoașterea exactă a impurităților organice care însoțesc acidul azurinic.

Decelarea acestor impurități s-a realizat pe două căi: *a)* prin analiză cantitativă; *b)* prin analiză cromatografică pe hîrtie.

a) Analiza cantitativă

Principiul metodei se bazează pe capacitatea diazoderivaților acizilor naftilaminsulfonici conținuți în acidul azurinic (exclusiv acidul peri) de a cupla cu *p*-sulfofenilmetilpirazolonă.

Astfel se tratează acidul azurinic, în soluție apoasă, la diluția aproximativ 1 : 90, în prezență de acid mineral, cu nitrit de sodiu, la temperatura de 30—35°C, cînd au loc nitrozarea acidului azurinic și diazotarea aminelor prezente; operația este urmată de tratarea probei la $pH \simeq 8$ cu soluție de *p*-sulfofenilmetilpirazolonă în exces, cînd cuplează diazocomponentele obținute anterior, exclusiv acidul peri. În sfîrșit, în proba reacidulată cu acid mineral se retitrează excesul de *p*-sulfofenilmetilpirazolonă cu soluție de nitrit de sodiu.

Prin diferență între concentrația globală, exprimată ca acid azurinic (dată de consumul de nitrit), și conținutul în acizi Laurent și Cleve din acidul azurinic, rezultat din consumul efectiv de soluție de *p*-sulfofenilmetilpirazolonă, se obține concentrația exactă în acid azurinic pur (acid 1,5-naftolsulfonic) a produsului tehnic.

Menționăm că pentru analiza cantitativă a acidului 1,5-naftolsulfonic, literatura de specialitate indică metoda de dozare prin cuplare cu soluție de diazobenzen.

b) Analiza cromatografică pe hîrtie

La această analiză se utilizează metoda ascendentă de cromatografie pe hîrtie Whatman nr. 4, impregnată cu soluție 5% $NaHCO_3$, iar ca eluant se folosește sistemul *n*-propanol: soluție 5% $NaHCO_3$ în raportul 2 : 1.

O cantitate de 0,2—0,3 g acid azurinic se solubilizează în circa 20 ml apă distilată cu Na_2CO_3, la $pH = 7—7,5$. Din soluțiile obținute se aplică, cu o micropipetă, probe mici de 0,002 ml, cu diametrul petei de 0,5 cm, pe fîșii de hîrtie (de dimensiuni 7 × 25 cm) impregnată și uscată în prealabil.

În vederea identificării impurităților, paralel cu probele de acid azurinic s-au supus cromatografierii pe hîrtie și probe-etalon din produse pure, presupuse a fi conținute în acidul azurinic.

Probele se așază echidistant, la baza fîșiei de hîrtie, la distanță de 1 cm de margine. Eluarea durează circa 3 ore, la temperatura camerei (25 ± 1°C).

Tabela 1

Produsul	Fluorescența	Culoarea la developare cu diazosoluții de *p*-nitroanilină-(α-naftilamină)	R_f
Produse intermediare	violaceu	—	0,08
din sinteza acidului	galben-verzui	—	0,11
azurinic	albastru-violaceu	—	0,29
Acid azurinic	verde-gălbui	albastră (bordo)	0,59
Acid Laurent	albastru	roz-violaceu (oranj)	0,71
Acid Cleve	albastru-violaceu	violet (oranj murdar)	0,81
Acid peri	verzui	violaceu (brun-violet)	0,91

După uscare, citirea cromatogramei se face fie prin expunere la lampa de ultraviolete, fie prin developare cu soluţie de *p*-nitroanilină sau α-naftilamină, diazotată şi tamponată cu acetat de sodiu; impurităţile conţinute în cantităţi foarte mici sînt practic insensibile la identificarea prin developare.

În urma determinărilor efectuate prin metoda cromatografică s-a constatat că acidul azurinic analizat a conţinut produsele organice redate în tabela 1.

Această metodă cromatografică prezintă avantajul de a analiza selectiv, într-un timp relativ scurt, componentele organice din acidul azurinic, fiind uşor practicabilă atît în laboratoarele de cercetare cît şi în industrie.

Bibliografie

1. Lastovski, R. P. Analiza tehnică în industria produselor intermediare şi a coloranţilor, ed. III, Moscova 1958, p. 202, 217.
2. Latinak, J. şi Skalicky, L. În: Collection of czeckhoslovak chemical comunications, nr. 3, martie 1957, p. 967. Cromatografia intermediarilor pentru coloranţi.

Determinarea alcoolilor graşi prin cromatografia de gaze

Al. Gh. Ionescu, Ligia Stănescu, Viorica Bozgan, S. Trestianu şi D. Săndulescu

Analiza alcoolilor superiori a căpătat o importanţă deosebită atît pentru produşii naturali, cît, mai ales, pentru produşii de sinteză din industria agenţilor activi de suprafaţă.

Dezvoltarea procedeului de sinteză în două faze — oxidarea alcanilor la acizi graşi urmată de reducerea acestora la alcooli — a ridicat problema identificării şi dozării diferitelor fracţiuni de alcooli cu 5 pînă la 24 atomi de carbon în moleculă.

Metodele de analiză chimică şi analiză spectrofotometrică în infraroşu permit numai determinarea conţinutului global în alcooli, fără a da posibilitatea unei identificări a diferiţilor alcooli şi a distribuţiei lor în proba de analiză. Aceste metode se limitează numai la stabilirea masei moleculare medii a amestecului de alcooli.

Metoda cromatografiei de gaze este prima metodă prin care s-a reuşit obţinerea de rezultate satisfăcătoare în analiza calitativă şi cantitativă a acestor produşi. Acest motiv, pe de o parte, şi simplitatea metodei şi timpul redus necesar analizei, pe de altă parte, au contribuit la extinderea aplicării acestei metode.

În general, separarea cromatografică a alcoolilor prezintă o dificultate esenţială, constituită din polaritatea ridicată a substanţelor de analizat, ceea ce determină o adsorbţie puternică pe suportul solid. Aceasta cauzează, în condiţii nepotrivite de lucru, o separare cromatografică nesatisfăcătoare, în special în domeniul alcoolilor superiori, care prezintă timpi de reţinere lungi şi asimetria vîrfurilor. Acest fenomen este intensificat în cazul alcoolilor nesaturaţi.

Rezolvarea acestor probleme ce apar frecvent în practica cromatografiei de gaze se poate face prin mai multe metode [1]:

a) Prin mărirea temperaturii de lucru în timpul analizei, ceea ce duce la o mărire a vitezei de eluare a compuşilor mai grei, deci aplicarea cromatografiei cu regim programat de temperatură.

b) Prin introducerea continuă în gazul purtător a unei substanţe volatile, similară ca natură cu proba, aceasta determinînd o scădere uniformă a coeficienţilor de absorbţie.

c) Prin transformarea cantitativă a alcoolilor în esteri, substanţe cu polaritate redusă, şi cromatografierea acestora.

d) Prin modificarea caracteristicilor adsorbtive ale suportului, de exemplu prin utilizarea unei faze staţionare nepolare sau printr-un tratament special aplicat suportului în scopul inactivării.

Ultimele două metode sînt cele mai frecvent aplicate.

Într-un studiu asupra determinării alcoolilor sub formă de esteri [2], autorii au analizat alcoolii C_{10}— C_{20} din uleiurile de in, soia şi uleiuri de origine animală, transformaţi în esterii corespunzători prin tratare cu anhidridă acetică.

Metoda inactivării suportului a fost aplicată pentru studiul sistematic al amestecurilor de alcooli normali C_8— C_{18} [1]. Suportul întrebuinţat a fost Cromosorb W (cărămidă refractară) tratat cu o soluţie alcoolică de KOH. Ca fază staţionară s-a întrebuinţat Apiezon L, material nepolar şi stabil la temperaturi ridicate. Exactitatea determinării cantitative, controlată prin compararea valorilor obţinute din calcul pe cromatogramă cu valorile cunoscute la prepararea unor probe sintetice, a fost găsită satisfăcătoare. Concordanţa valorilor a fost ameliorată prin corectarea acestora cu factori relativi de răspuns, determinaţi experimental.

În aceeaşi lucrare [1] se efectuează şi o comparaţie a eficacităţii metodelor arătate. Acelaşi amestec sintetic a fost analizat pe o coloană convenţională (fază staţionară un poliester) şi pe o coloană tratată cu alcalii. S-au observat abateri pronunţate în cazul coloanei convenţionale, tendinţa fiind spre rezultate mai mari la componente mai uşoare şi rezultate mai mici la componente mai grele. Precizia este mai bună la coloana tratată şi se ameliorează o dată cu aplicarea factorilor relativi de răspuns. O precizie relativ bună este oferită de determinarea alcoolilor fără transformarea în esteri, utilizînd o coloană convenţională.

Rezultate bune au fost obţinute şi prin utilizarea de ulei de silicon ca fază staţionară şi a regimului programat de temperatură [3].

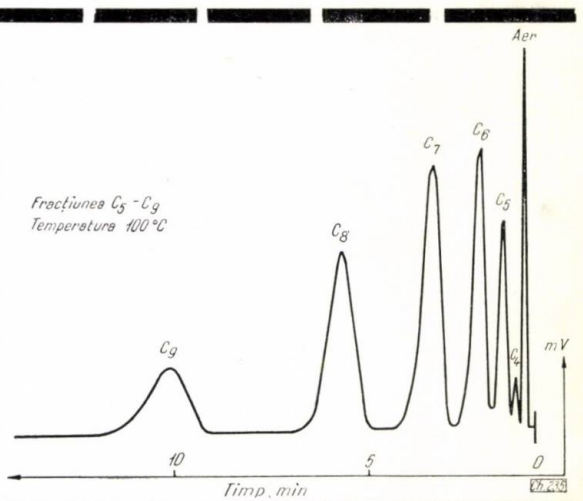
În analiza alcoolilor graşi C_5— C_{24} noi am folosit ca suport clorura de sodiu acoperită cu ulei de silicon Bayer 300.

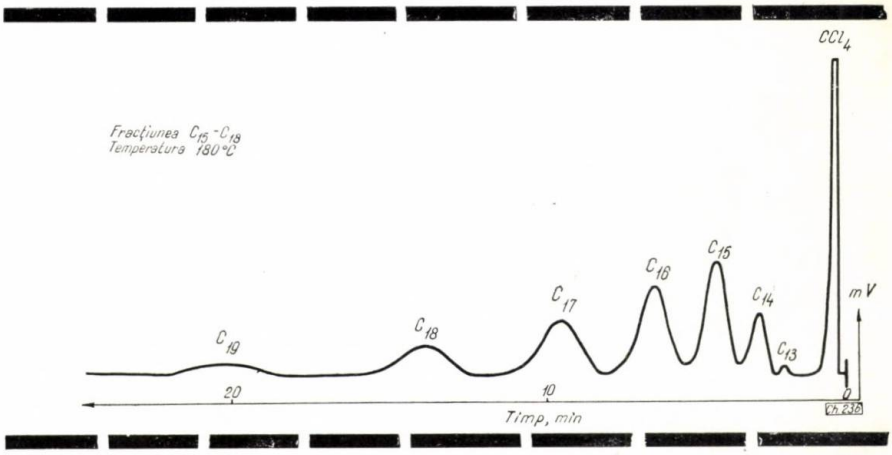
După cum se observă din figura 1, separarea alcoolilor este satisfăcătoare, şi lucrînd la trei temperaturi: 150°C cu o coloană de 2 m lungime şi 180 şi 220°C cu o coloană de 1 m lungime,

se poate acoperi domeniul interesant industrial, de la C_5 la C_{20}.

Unele probe analizate au fost constituite din fracţiuni de alcooli obţinute prin reducerea acizilor proveniţi din oxidarea alcanilor (fig. 1). În acest caz se pot desprinde cîteva observaţii interesante. În primul rînd remarcăm că aceşti alcooli sînt constituiţi numai din alcooli normali; această structură se aplică prin oxidarea preferenţială la atomii de carbon terţiari [4]. Astfel, acizii graşi care servesc ca materie primă sînt formaţi numai din acizii normali monobazici.

Pe de altă parte, compoziţia variată a probelor din această categorie arată că o concentraţie ridicată într-un anumit alcool deci în acidul iniţial, nu se poate obţine decît dacă structura moleculei alcanului de bază are poziţii reactive preferenţiale [5].





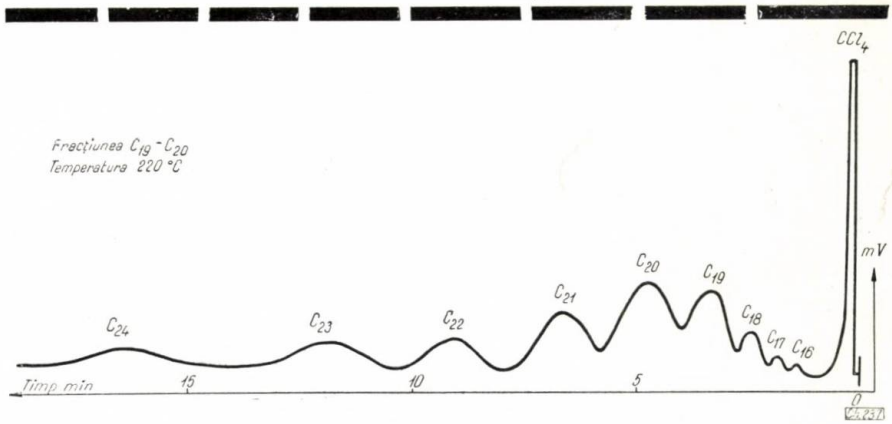


Fig. 1, *a*, *b*, *c*. Cromatogramele unor probe de alcooli C_5—C_{24}.

Partea experimentală

Probele analizate au fost constituite din amestecurile monoalcoolilor normali C_5— C_{24}.

Condiţiile de lucru: coloană de oţel inoxidabil cu un diametru de 4,5 mm.

Suport: clorură de sodiu cu o granulaţie de 0,1—0,3 mm, uscată la 120°C.

Faza staţionară: ulei de silicon depus pe clorura de sodiu în proporţie de 4,5%.

Amestecurile C_5— C_{12} au fost separate pe o coloană de 2 m la temperatura de 150°C.

Pentru amestecurile C_{14} — C_{18} s-a lucrat cu coloană de 1 m la temperatura de 180°C, pentru fracţiunea C_{14}— C_{18}, şi la 220°C, pentru fracţiunea C_{18}— C_{21}.

Gaz purtător: hidrogen, cu un debit de 200 cm³/min.

Timpul necesar eluţiei pînă la ultima componentă maximum 15 min. Probele de alcooli solizi ($\geqslant C_{12}$) au fost introduse sub formă de soluţii în tetraclorură de carbon.

Analiza s-a efectuat cu un Fractovap « Carlo-Erba » cu detector cu termistoare.

În figura 2 este arătată cromatograma unui amestec $nC_8 + nC_9 + nC_{10} + nC_{12}$. Acest amestec a fost preparat din substanţe pure.

Metoda de calcul utilizată a fost aceea a raportării suprafeţei vîrfului cromatografic la suprafaţa totală. Verificarea calculului a fost făcută prin utilizarea unor amestecuri sintetice formate din $nC_7 + nC_9 + nC_{10}$, care au arătat că factorul de răspuns este practic egal cu unitatea, cu o eroare de $\pm 3-5\%$.

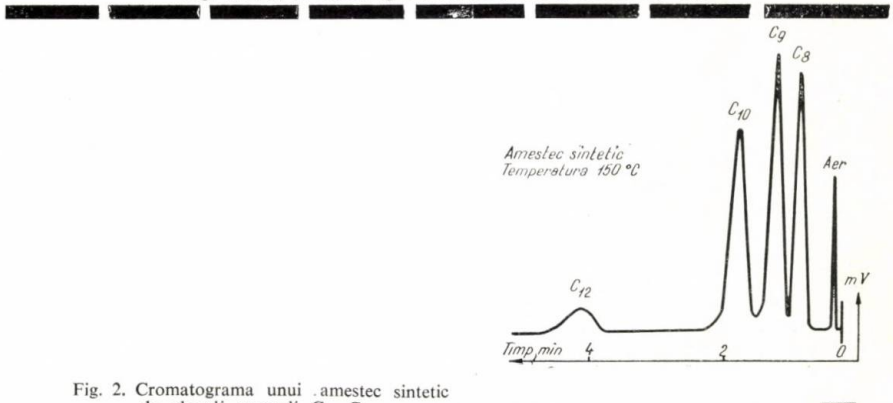


Fig. 2. Cromatograma unui amestec sintetic de alcooli normali C_8—C_{12}.

Limitele reproductibilității analizei cantitative sînt de ±2–3%.

Volumele de reținere a componentelor au fost determinate prin măsurarea distanței de la linia ce indică introducerea probei pînă la vîrful cromatografic respectiv. În acest caz, eroarea de reproductibilitate a valorilor timpilor de reținere a fost de maximum 1%.

Institutul de cercetări chimice

Bibliografie

1. Link, W. E. și Morrissette, R. A. În: Journ. of American Oil Chemists Soc. 37, 1960, p. 668.
2. Link, W. E., Mickman, M. M. și Morrissette, R. A. În: Journ. of American Oil Chemists Soc., 36, 1959, p. 300.
3. Robinson, J. W. În: Anal. Chim. Acta, 27, 1962, p. 377–380.
4. Twigg, G. H. The mechanism of liquid phase oxidation. The proc. of the Conf. on oxidation Processes Amsterdam, 1954.
5. Wietzel, J. Die Herstellung synthetischer Fettsäuren durch Oxydation von paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit molekularen Sauerstoff. The proc. of the Conf. on exidation Processes Amsterdam, 1954.

Analiza spectrochimică a aluminiului de înaltă puritate

H. Căldăraru

Cercetările efectuate la ICECHIM pentru obținerea aluminiului de înaltă puritate necesar industriei de materiale semiconductoare au dus la realizarea unui material deosebit de pur [1]. Legat de puritatea acestui material a fost necesară o metodă de analiză de o sensibilitate crescută. Prezența impurităților sub limita de detecție a metodei de spectrografiere directă și deci imposibilitatea determinării lor astfel au impus cu necesitate o metodă de concentrare a impurităților din acest material.

În acest scop, pe baza lucrării [2] s-a pus la punct o metodă de analiză cantitativă a impurităților din aluminiu metalic obținut. Metoda constă în concentrarea chimică a impurităților cuprinse în proba de analizat și apoi în determinarea lor pe cale spectrală.

Concentrarea chimică a impurităților din aluminiu se face pe baza unei proprietăți a clorurii sale, $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, de a precipita la rece aproape cantitativ în prezența acidului clorhidric gazos, astfel încît aluminiul se separă sub formă de precipitat, iar impuritățile, împreună cu o cantitate mică de clorură de aluminiu rămasă solubilă, se aglomerează în soluția de deasupra lui. După precipitări repetate se adună soluțiile-mumă, se evaporă cu acid azotic, reziduul se calcinează obținîndu-se un concentrat de impurități pe un fond de oxid de aluminiu.

În același timp se pot pregăti și probele fără concentrarea impurităților, prin trecerea lor în azotat și apoi în oxid.

Prepararea etaloanelor se face tot pe bază de oxid de aluminiu. Se execută de asemenea probele oarbe necesare pentru controlul purității reactivilor folosiți.

Concentratul de impurități este supus determinării spectrale prin excitare în arc de curent continuu. Aparatul folosit a fost un spectrograf ISP-28.

Metoda a fost pusă la punct pentru determinarea simultană a 10 impurități de interes: Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Ni, Ag, Bi, Cd și Cr (cromul coprecipitînd o dată cu aluminiul nu poate fi determinat decît prin spectrografiere directă).

Sensibilitatea metodei este cuprinsă între 10^{-4} și 10^{-6}%, precizia ei fiind caracterizată printr-o eroare relativă medie de ±20%.

Modul de lucru

a) *Obținerea concentratului.* O cantitate exact cîntărită de aluminiu (5 g) se dizolvă în 100 ml HCl 6*n* de înaltă puritate * într-un Erlenmeyer de cuarț de 200 ml; se adaugă apoi 0,2 ml de HNO_3 11*n* pentru dizolvarea deplină și oxidarea impurităților. În soluția astfel pregătită și răcită cu un amestec de gheață și sare se trece un curent de acid clorhidric gazos pînă la deplina saturare a soluției. Soluția saturată cu acid clorhidric se lasă 20 min la rece, în care timp are loc sedimentarea $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ formată. Apoi se ia cu atenție și se decantează soluția de deasupra precipitatului într-un pahar de cuarț. Precipitatul de $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ rămas se dizolvă în 70 ml apă deionizată după care se repetă precipitarea cu acid clorhidric gazos la rece, urmată la 20 min de decantarea soluției de deasupra precipitatului. Această operație de precipitare-decantare se efectuează în total de trei ori, astfel încît se realizează o separare cantitativă a impurităților în soluțiile decantate.

Soluțiile decantate se adună și se evaporă, aducîndu-se în final într-un creuzet de cuarț cîntărit. Se evaporă apoi conținutul creuzetului pînă la stare siropoasă, cînd se adaugă porțiuni succesive de HNO_3 11*n* de înaltă puritate (preparat prin distilare); în acest mod clorura de aluminiu se transformă în azotat. Acesta se trece în oxid, prin calcinare la 550°C și apoi se cîntărește. Oxidul de aluminiu astfel format, înglobînd totalitatea impurităților concentrate, se analizează spectrografic.

Se calculează coeficientul de îmbogățire al impurităților după formula:

$$K = M/0{,}529\ m,$$

unde:

M este greutatea probei luate în analiză;

m — greutatea concentratului obținut pe bază de oxid;

0,529 — coeficientul de transformare a oxidului de aluminiu în aluminiu metalic;

K s-a găsit în condițiile de lucru arătate a fi cuprins între 50 și 70.

Totodată se execută o probă oarbă, luînd într-un pahar de cuarț cantități de reactivi egale cu cele luate în analiză și evaporîndu-le pe o cantitate de clorură de aluminiu spectral pură, echivalentă cu aceea rezultată după concentrare. În același mod se transformă clorura în azotat și apoi acesta în oxid; proba oarbă se spectrografiază o dată cu probele de analizat.

b) *Obținerea probei fără concentrare.* O cantitate de ~0,5 g aluminiu se dizolvă în HCl 6*n* de înaltă puritate, se transformă, în același mod, în azotat și apoi în oxid. Proba astfel preparată este supusă spectrografierii o dată cu etaloanele și cu probele concentrate.

c) *Prepararea etaloanelor.* Etaloanele se prepară folosindu-se clorura de aluminiu «spectral pură», obținută după concentrările chimice. În soluția de clorură de aluminiu (în care concentrația aluminiului este determinată) se adaugă cantități cunoscute din impuritățile de interes. Soluția se evaporă pînă la stare siropoasă, se trece cu HNO_3 11*n* de înaltă puritate în azotat și apoi se calcinează, obținîndu-se oxidul. În acest mod s-a preparat o serie de șapte etaloane în care impuritățile se găsesc cuprinse între limite determinate de sensibilitatea fiecărui element în parte.

Atît etaloanele cît și probele se țin în fiole, care se păstrează într-un exsicator.

* HCl s-a obținut prin dizolvarea în apă deionizată a acidului clorhidric gazos rezultat în urma acțiunii acidului sulfuric concentrat asupra acidului clorhidric concentrat.

Analiza spectrală

Se expun în dublu, pe aceeaşi placă, etaloanele preparate, probele concentrate, probele fără concentrare şi probele oarbe.

Datorită punctului de fuziune ridicat al oxidului de aluminiu şi pentru obţinerea unei sensibilităţi ridicate se foloseşte pentru excitare arc de curent continuu cu o intensitate de 10 A. De asemenea, pentru obţinerea unei sensibilităţi crescute s-au folosit electrozi de cărbune de un format special, gîtuiţi, cu adîncimea craterului de 6 mm şi diametrul craterului de 4 mm. Cantitatea de probă ce se ia în analiză este de 25 mg.

Se dau mai jos condiţiile spectrografice de lucru:

Spectrograf: ISP-28, 3 lentile condensoare, diafragma lentilei intermediare 5.

Lăţimea fantei: 10 μ.

Electrozi: Spectralkohlen T_1.

Excitare: arc de curent continuu 10 A.

Timp de expunere: 2 min.

Distanţa între electrozi: determinată continuu de deschiderea diafragmei intermediare 5.

Placa fotografică: Agfa Blau Extrahart.

Placa fotografică este supusă determinărilor fotometrice cu ajutorul fotometrului rapid Zeiss model II. Curbele de lucru s-au trasat în coordonatele *S*-log *c* (înnegrire absolută — logaritmul concentraţiei) şi în coordonatele *I*-log *c* (intensitate relativă—logaritmul concentraţiei), acestea din urmă pentru elementele pentru care domeniul de măsurare a prezentat un fond puternic; pentru aceste elemente (Cu, Cr, Ni şi Zn) s-au făcut corecţiile de fond. De asemenea, s-a trasat curba de calibrare a plăcii fotografice pentru găsirea domeniului de liniaritate şi pentru măsurătorile de intensitate relativă. În tabela 1 se dau liniile analitice, precum şi sensibilităţile obţinute prin spectrografiere directă, folosite pe elemente.

Tabela 1

Elementul	Å	Sensibilitatea, %
Cu	3247,5	1.10^{-4}
Ag	3280,7	1.10^{-4}
Mn	2794,8	2.10^{-4}
Cr	4254,3	1.10^{-3}
Cd	2288,0	1.10^{-3}
Fe	2720,9	1.10^{-3}
Ni	3414,8	2.10^{-3}
Pb	2802,0	2.10^{-3}
Bi	3067,7	2.10^{-3}
Zn	3302,6	2.10^{-2}

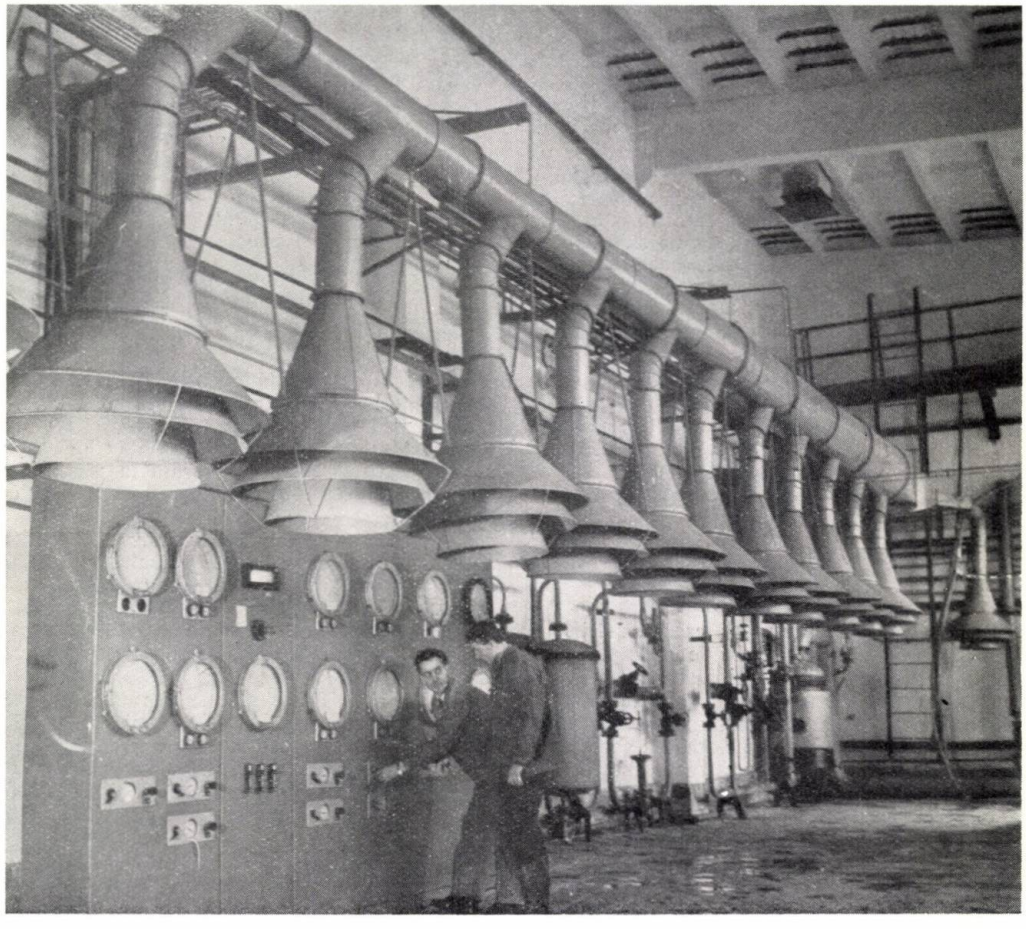
Din curbele de lucru prin intermediul coeficientului de concentrare *K* şi făcînd corecţiile de concentraţie date de probele oarbe se determină conţinutul de impurităţi din materialul de analizat.

Metoda s-a aplicat cu succes la analiza a cinci probe de aluminiu de înaltă puritate, obţinut prin topire zonală.

Bibliografie

1. Radu, S. şi Niederkorn, I. În: Studii şi cercetări de metalurgie nr. 1, ian. 1963, p. 31.
2. Karabaş, A. G., Peizuleav, S. I., Sliusareva, P. L. şi Meskova, V. M. În: Jur. anal. himii **14**, 1959, p. 598.

Combinatul chimic—Borzeşti. Tablou de comandă clorură de metilen.



SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev, I. Chialda şi Gr. Anastasescu: **Dozarea complexometrică a fosforului din produsul Hepatonic**

În cercetările lor anterioare, autorii au stabilit o nouă metodă de dozare complexometrică, indirectă a PO_4^{3-} prin precipitare cu azotat de bismut în mediu de acid azotic, filtrare şi titrarea excesului de Bi^{3+} cu complexon III, la indicator violet de pirocatehină (Lucrările Conferinţei naţionale de farmacie, Bucureşti, 1958, p. 160–167; C.A. **53**, 1959, 5019 *a*).

Aceeaşi metodă a fost folosită ulterior şi de alţi cercetători la dozarea hipofosfiţilor după oxidare în fosfaţi cu acid azotic (Gh. Ciogolea, Gh. Morait şi colab., Farmacia, Bucureşti, **10**, nr. 6, 1962, p. 321), precum şi în controlul băilor de degresare, fosfatare etc. (R. Socolovschi. Rev. Chim. **13**, nr. 5, 1962, p. 306).

Autorii au extins această metodă la dozarea glicerofosfaţilor după o prealabilă transformare în fosfaţi (Farmaţia, Sofia, nr. 6, 1960, p. 37; C.A. **7**, 1962, 7433 *h*) şi au studiat condiţiile optime de mineralizare a glicerofosfaţilor pentru aplicarea metodei de dozare propuse de ei (Rev. Chim. **13**, nr. 9, 1962, p. 558).

În această lucrare se prezintă cercetările efectuate în vederea dozării fosforului din produsul Hepatonic (sirop) preparat de industria noastră de medicamente şi care conţine glicerofosfat de sodiu (aproximativ 4%) în amestec cu extract de ficat, extract de cola, tinctură de genţiana, zahăr, acid citric, glicerină şi aromatizanţi.

Principiul metodei

Pentru dozarea fosforului din acest amestec medicamentos, este necesară şi o prealabilă distrugere a substanţelor organice, care se poate realiza pe cale umedă prin oxidare cu acid azotic şi permanganat de potasiu, cînd fosforul din glicerofosfatul de sodiu trece în PO_4^{3-}, care se dozează apoi prin precipitare cu un exces de soluţie de azotat de bismut, filtrare şi titrarea din filtrat a excesului de Bi^{3+} cu complexon III la indicator violet de pirocatehină sau xilenol oranj.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: acid azotic concentrat, soluţie saturată de permanganat de potasiu, perhidrol, soluţie de carbonat de sodiu 10%, soluţie de azotat de bismut 0,05*M* (54 g carbonat bazic de bismut, 70 ml acid azotic concentrat, apă distilată pînă la 1 000 ml) cu molaritatea stabilită complexometric; soluţie 0,05*M* complexon III, soluţie indicator violet de pirocatehină 0,1% sau xilenol oranj 0,5%.

Tehnica de lucru

Se cîntăresc la balanţa analitică 5 g (aproximativ 4 ml) sirop Hepatonic într-un balon Kjeldahl de 100 ml, peste care se adaugă 25 ml acid azotic concentrat. Se cufundă balonul într-o baie de apă în fierbere, în care se menţine timp de o oră, adăugînd apoi cu atenţie şi în fracţiuni 60 ml soluţie permanganat de potasiu, după care se ţine în continuare încă două ore în baia de apă în fierbere. Se răceşte, se adaugă apoi perhidrol picătură cu picătură, pînă se obţine o soluţie limpede, se transvazează cantitativ într-un balon cotat de 200 ml şi se adaugă soluţie de carbonat de sodiu pînă la o slabă opalescenţă. Se spală cu puţină apă gîtul balonului cotat şi se adaugă 40 ml soluţie de azotat de bismut 0,05*M* (primii 30 ml se adaugă rapid sub agitare), completînd apoi cu apă la semn. Se lasă în repaus 15 min, după care se filtrează aruncînd primii 15 ml; 100 ml din filtrat se aduc într-un flacon de titrare, se adaugă 0,5 ml indicator violet de pirocatehină şi se titrează cu soluţie de complexon III 0,05*M* pînă la schimbarea culorii. Se adaugă 300 ml apă şi se continuă titrarea pînă la viraj (galben citrin).

Pentru calcul se foloseşte formula:

$$P_2O_5\ \% = \frac{(40-2V)\cdot 0{,}003549}{G}\cdot 100$$

în care:

V reprezintă mililitri soluţie de complexon III 0,05*M* întrebuinţaţi la titrarea excesului de azotat de bismut;

G — grame produs de analizat luat în lucru.

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 1.

Aceleaşi rezultate se obţin utilizînd ca indicator xilenol oranj (2–3 picături).

După cum au arătat autorii şi în lucrările anterioare, motivele care au determinat ipoteza lor de lucru sînt următoarele:

— cunoaşterea unei metode complexometrice exacte şi rapide de dozare a Bi^{3+} la indicatori specifici: violet de pirocatehină şi xilenol oranj;

— în comparaţie cu metodele complexometrice bazate pe formarea fosfatului amoniaco-magnezian, metoda stabilită este mai avantajoasă, fiindcă fosfatul de bismut este mai puţin solubil decît fosfatul amoniaco-magnezian;

— întrucît se foloseşte mediu acid, nu este interferată de diferiţi ioni;

— soluţia de azotat de bismut 0,05*M* este stabilă în timp.

De asemenea, metoda de distrugere a substanţelor organice, folosită în cazul dozării fosforului din produsul Hepatonic, prezintă avantajul rapidităţii.

Tabela 1

DOZAREA FOSFORULUI DIN HEPATONIC SIROP (0,94–1,02 g P_2O_5 %)

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	P_2O_5 găsit, g%	Eroarea faţă de *M*	Observaţii
1	5,0078	1,023	0,000	$M = 1{,}023$
2	4,9617	1,025	+0,002	$S_M = \pm 0{,}001$
3	5,4898	1,025	+0,002	$S = \pm 0{,}004$
4	5,0284	1,019	−0,004	$\alpha = 0{,}95$
5	5,0467	1,022	−0,001	$t_\alpha = 2{,}26$
6	4,9530	1,020	−0,003	$A = 1{,}023 \pm 0{,}002$
7	4,9331	1,024	+0,001	
8	4,8131	1,020	−0,003	
9	5,0780	1,023	0,000	
10	4,8557	1,033	+0,010	

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

I. Drăguşin şi A. German: **O nouă metodă de dozare a clorurii de etilmercur din produsele tehnice şi condiţionate folosite ca fungicide**

După normele interne în vigoare, conţinutul în clorură de etilmercur din produsele tehnice se determină dozînd gravimetric mercurul sub formă de HgS. Acest element fiind însă legat direct de radicalul hidrocarbonat, în prealabil este necesară mineralizarea prin fierbere a substanţei sub acţiunea unor agenţi oxidanţi puternici. Operaţia se efectuează în aparatură specială, spre a se evita pierderile prin volatilizarea substanţei datorită încălzirii sub reflux.

În cazul produsului condiţionat (Granodin, Granozan etc.), care conţine 2—2,5% substanţă activă, după mineralizare este necesară separarea cantitativă a talcului de faza lichidă ce conţine mercurul.

Principiul metodei elaborate

În prezenta lucrare se descrie o nouă metodă de analiză, care nu necesită mineralizarea produsului, determinările făcîndu-se volumetric direct pe substanţa activă dizolvată la rece într-un solvent adecvat, miscibil cu apa în orice proporţie (dimetilformamidă, alcool, dioxan etc.). Solventul cel mai indicat este dimetilformamida, care dizolvă cu uşurinţă la rece substanţa activă şi are o volatilitate mică.

Clorura de etilmercur, deşi este o substanţă stabilă şi practic insolubilă în apă, în soluţie solvent—apă este parţial ionizată şi se poate titra ionul clor cu azotat de argint. Reacţia are loc parţial chiar în suspensie apoasă, este totală în soluţie solvent—apă şi decurge în condiţii optime în soluţii neutre sau slab alcaline.

Probabil că în suspensie apoasă clorura de etilmercur suferă, în mică măsură, un proces de hidroliză, care este mai accentuat în cazul soluţiilor de substanţă activă în amestecul de solvent şi apă. Din hidroliză rezultă hidroxid de etilmercur, solubil şi foarte puţin disociat, şi acid clorhidric, care imprimă soluţiei un caracter slab acid ($pH \simeq 5$):

$$C_2H_5HgCl + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5HgOH + HCl.$$

Prin neutralizarea soluţiei cu hidroxid de sodiu şi titrare cu azotat de argint, echilibrul este deplasat total spre dreapta şi deci clorul se dozează cantitativ. În funcţie de ionul clor dozat, se calculează conţinutul în substanţă activă din produsul tehnic sau condiţionat.

S-au efectuat încercări de a se doza substanţa activă şi prin titrarea alcalimetrică a acidului clorhidric rezultat din hidroliză, însă se obţin rezultate mai mici decît cele reale. Faptul că indicatorii acido-bazici folosiţi virează mai înainte de punctul de echivalenţă şi prezintă un interval de viraj (viraj lent) se datoreşte probabil procesului de hidroliză care decurge lent şi acţiunii hidroxidului de etilmercur care, deşi este o bază foarte slabă, neutralizează parţial acidul clorhidric.

Efectuînd însă titrarea cu hidroxid de sodiu diluat (0,025*n*) în prezenţă de albastru-timol se obţin rezultate suficient de precise dacă se respectă anumite condiţii de lucru (titrarea faţă de probemartor, utilizarea de apă distilată fiartă şi stabilirea unui factor de corecţie).

Metoda descrisă are la bază determinarea conţinutului în substanţă activă prin titrarea argentometrică a clorului în prezenţă de cromat de potasiu.

Modul de lucru

La analiza produsului tehnic se cîntăresc 0,2—0,3 g substanţă şi se dizolvă la rece în 15—20 ml dimetilformamidă. Se neutralizează în prezenţă de timolftaleină cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu (aproximativ 0,1 *n*) pînă la slabă coloraţie albastru-net. Se diluează apoi cu apă distilată la un volum de 100—120 ml. Soluţia decolorată, prin diluare este adusă la neutru, adăugînd în continuare, picătură cu picătură, soluţie de hidroxid de sodiu pînă la prima nuanţă foarte slab albastră.

Se titrează apoi ionul clor cu o soluţie de azotat de argint 0,1 sau 0,05*n* în prezenţă de cromat de potasiu (2 ml soluţie 5%).

În cazul produsului condiţionat cu talc, se cîntăresc într-un flacon iodometric 20—25 g produs şi se adaugă cu pipeta 50 ml dimetilformamidă. După agitare şi decantare (2—3 min) se filtrează o parte din solvent, din care se iau 20—25 ml pentru dozarea conţinutului în substanţă activă, în modul arătat.

Concluzii

Metoda elaborată este simplă şi expeditivă, durata de lucru fiind de 20—30 min.

Lucrarea a intrat în redacţie la 30.I.1963.

R. Vasiliev, V. Scîntee-Pazarina şi E. Şişman: **O nouă metodă de dozare a clorhidratului de papaverină în mediu neapos**

Clorhidratul de papaverină este un medicament oficializat în numeroase farmacopei, fiind folosit curent în terapeutică.

Majoritatea acestor farmacopei prevăd procedee de dozare alcalimetrice, prin care se determină de fapt acidul clorhidric din molecula substanţei, cu excepţia Farmacopeei daneze (ed. IX), care dozează componenta bazică a produsului printr-o metodă gravimetrică.

În literatura de specialitate sînt descrise de asemenea diferite procedee chimice şi fizico-chimice, atît pentru dozarea substanţei ca atare, cît şi din diferite amestecuri medicamentoase. Astfel, se cunosc metode: gravimetrice, bromatometrice, complexometrice, fluorometrice, polarografice, amperometrice etc.

Dintre metodele de dozare care folosesc mediu neapos le amintim pe acelea care întrebuinţează ca reactiv de titrare acidul percloric (T. J. Canbäck, Pharm. Belg. nr. 7, 1952, p. 386) în mediu de acid acetic, în prezenţa indicatorului cristal violet (N. A. Ismailov, N. P. Dziuba, Med. pam. nr. 6, 1962, p. 7—12) sau cu o soluţie de acid *p*-toluensulfonic în mediu de titrare format din amestec de solvenţi (H. Sakurai şi E. Awoda, J. Pharm. Soc. Japan **76** p. 1 026). Simonyi şi Takár folosesc ca reactiv de titrare clor-*i*-propilatul de aluminiu (Acta chim. Acd. Sci Hung. **25**, nr. 3, 1960, p. 305—311; Idem Magy. Kem. Foly. **64**, nr. 3, 1958, p. 94—96), în mediu de cloroform, în prezenţa indicatorilor etil oranj sau galben-dimetil în clorbenzen.

Cercetările autorilor au permis stabilirea unei noi metode de dozare a clorhidratului de papaverină în mediu neapos, mai avantajoasă decît cele descrise în literatura de specialitate şi care a fost extinsă atît la determinarea substanţei ca atare, cît şi în diferite amestecuri medicamentoase.

Principiul metodei

Metoda pusă la punct constă în titrarea componentei bazice din clorhidratul de papaverină în mediu de cloroform, în

prezența acetatului de mercur, folosind ca reactiv de titrare o soluție de acid percloric în dioxan, iar ca indicator galben-metanil sau roșu de metil.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: soluție 0,10*n* de acid percloric în dioxan cu normalitatea stabilită pe urotropină; soluție de acetat de mercur 6% în acid acetic glacial; cloroform; soluție de indicator galben-metanil 0,10% în alcool metilic; soluție indicator roșu de metil 0,10% în cloroform.

Tehnica de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică aproximativ 0,50 g clorhidrat de papaverină, se aduc într-un flacon de titrare, se dizolvă în 50 ml cloroform, se adaugă aproximativ 5 ml soluție de acetat de mercur și se titrează cu soluție de acid percloric în dioxan în prezența a două picături de indicator galben-metanil sau roșu de metil.

1 ml soluție 0,10*n* de acid percloric în dioxan corespunde la 0,03758 g clorhidrat de papaverină.

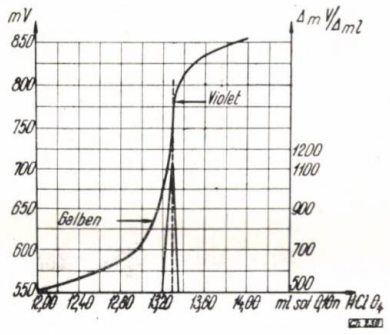


Fig. 1. Titrarea clorhidratului de papaverină cu control potențiometric.

Rezultatele obținute pentru indicatorul galben-metanil și, respectiv, pentru roșu de metil sînt înscrise în tabelele 1 și 2.

Interpretarea și discutarea rezultatelor

Studiile autorilor făcute asupra diferiților solvenți au arătat că, în vederea dozării clorhidratului de papaverină prin tehnica stabilită, cloroformul corespunde scopului propus. Dintre indicatorii folosiți, galbenul-metanil și roșul de metil sînt cei mai avantajoși, întrucît prezintă viraje clare pentru condițiile de lucru stabilite.

Pentru verificarea exactității metodei și a preciziei rezultatelor obținute s-a folosit tehnica de control potențiometric cu o concomitentă urmărire a virajului indicatorului. Determinările au fost efectuate cu un potențiometru electronic, cu electrozi de platină și calomel. Rezultatele obținute pentru indicatorul galben-metanil sînt reprezentate în figura 1.

Aprecierea metodei rezultă din coincidența dintre incrementul maxim al diferențialei curbei potențiometrice și virajul indicatorului. Tehnica stabilită este exactă, rapidă și precisă. Metoda nu este interferată de numeroase substanțe medicamentoase, motiv care a permis aplicarea acesteia la dozarea clorhidratului de papaverină din amestecuri medicamentoase, ceea ce formează obiectul unor cercetări ulterioare.

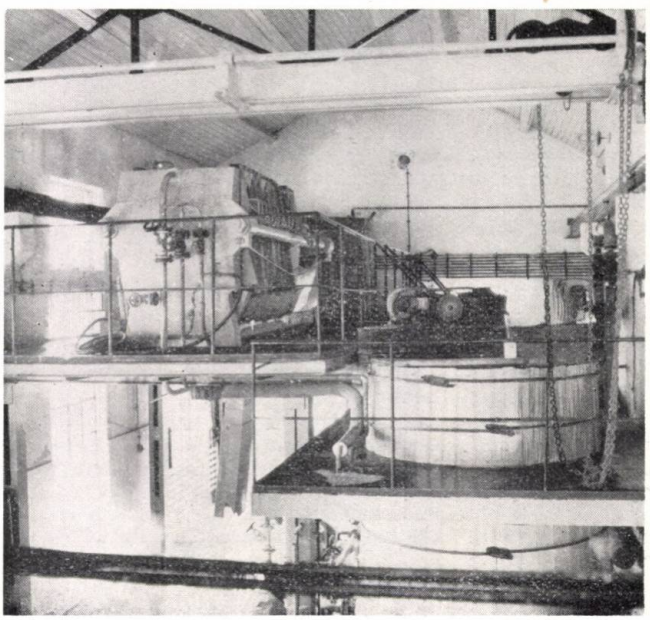
Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea față de *M*	Observații
1	0,4748	99,98	+0,15	$M = 99,83$
2	0,3158	99,77	−0,06	$S_M = \pm 0,036$
3	0,5073	99,99	+0,16	$S = \pm 0,12$
4	0,4999	99,65	−0,18	$\alpha = 0,95$
5	0,5468	99,80	−0,03	$t_\alpha = 2,26$
6	0,5031	99,74	−0,09	$A = 99,83 \pm 0,08$
7	0,5200	99,73	−0,10	
8	0,4012	99,96	+0,13	
9	0,4184	99,80	−0,03	
10	0,4065	99,83	0,00	

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea față de *M*	Observații
1	0,5409	99,54	−0,13	$M = 99,67$
2	0,3824	99,62	−0,05	$S_M = \pm 0,04$
3	0,4337	99,61	−0,06	$S = \pm 0,14$
4	0,4478	99,68	+0,01	$\alpha = 0,95$
5	0,4579	99,70	+0,03	$t_\alpha = 2,26$
6	0,4953	99,79	+0,12	
7	0,4946	99,93	+0,26	
8	0,4633	99,76	+0,09	
9	0,4896	99,67	−0,10	$A = 99,67 \pm 0,10$
10	0,5064	99,47	−0,20	

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice.



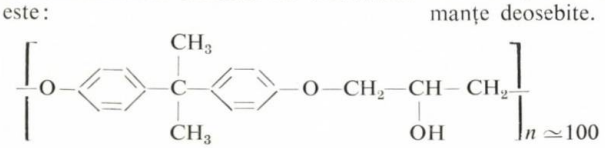
Uzinele chimice „9 Mai" — Instalația de fabricare a sărurilor de magneziu.

Cronică

Un nou polimer termoplastic

La sfîrşitul anului 1962 a fost anunţat un nou polimer termoplastic. El se numeşte generic «fenoxi» şi se obţine din difenilolpropan şi epiclorhidrină, materii prime din care se fabrică şi răşinile epoxidice clasice.

Noii polimeri se deosebesc de răşinile epoxidice prin aceea că nu conţin grupe epoxidice, au greutăţi moleculare mari, (circa 30 000) şi sînt termoplaste, deci nu necesită întărire. Unitatea lor structurală este:



Polimerii fenoxi au proprietăţi mecanice foarte bune, care nu sînt influenţate decît în mică măsură de temperatură. Ei sînt tenace, deşi au rezistenţă la şoc destul de mică, şi se disting printr-o stabilitate termică ridicată, precum şi prin proprietăţi electroizolante foarte bune.

O caracteristică deosebită este ductilitatea lor neobişnuită pentru un material plastic, asemănătoare cu aceea a metalelor.

Rezistenţa chimică şi la solvenţi este determinată de structura polimerului, care este un polieter amorf, puternic polar. Ca urmare, polimerii fenoxi au rezistenţă chimică la acizi şi alcalii, dar sînt vulnerabili la solvenţi, mai ales polari.

Materialul este transparent şi se poate colora atît în culori deschise cît şi închise.

Prelucrarea lui se poate face pe maşinile obişnuite de formare prin injecţie şi extrudere. Avînd proprietăţi mecanice ridicate, stabilitate dimensională şi contracţie mică la prelucrare, materialul este promiţător pentru construcţii de piese de mare precizie.

Din polimerii fenoxi se mai pot obţine lacuri, adezivi şi stratificate.

Adezivul format dintr-un singur component se aplică prin simplă încălzire şi dezvoltă rezistenţe la forfecare de peste 210 kg/cm². Lipeşte materiale foarte variate, ca oţel, aluminiu, hîrtie, polistiren, metacrilat, sticlă şi ceramică.

Datorită ductilităţii neobişnuite, sandviciurile metal—fenoxi se pot forma la rece în forme complicate, fără ca adezivul să crape.

Se prevede utilizarea noilor polimeri mai ales pentru aplicaţii care cer performanţe deosebite.

Noi întreprinderi chimice

În cursul anului 1962, în R.P. Ungară au intrat în funcţiune 16 mari întreprinderi ale industriei chimice. Printre cele mai importante menţionăm uzinele pentru fabricarea materialelor plastice din Berenţ, a doua etapă a Combinatului chimic din Borsog, uzina de superfosfat şi fabrica de acid sulfuric din cadrul Combinatului Tisa.

Noile întreprinderi vor mări mult producţia de îngrăşăminte pentru agricultură.

În anii celui de-al doilea cincinal, circa 17% din fondurile alocate pentru investiţiile capitale destinate industriei au fost prevăzute pentru dezvoltarea industriei chimice.

Prelucrarea complexă a rocilor nefelinice

M. Manvelian, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Armene, a propus o metodă universală şi foarte economică pentru prelucrarea complexă a rocilor nefelinice sărace prin prepararea lor chimică.

Principiul metodei propuse constă în aceea că roca nefelinică măcinată se tratează cu o soluţie alcalină, obţinîndu-se astfel un concentrat nefelinic şi o soluţie alcalină de alumină.

Rezultatul cel mai important al preparării chimice a nefelinelor constă în posibilitatea de a se obţine din soluţia alcalină de alumină o serie de produse chimice valoroase: metasilicat de sodiu, metasilicat de calciu, erevanit, alumină tehnică şi alumină amorfă pură.

Importanţa acestei metode este cu atît mai mare, cu cît se ţine seamă de faptul că rezervele explorate de bauxită în lumea întreagă — materia primă pentru producţia de aluminiu — sînt limitate.

Pentru verificarea metodei de preparare chimică a nefelinelor pe scară industrială, pe lîngă Institutul de cercetări ştiinţifice al Consiliului economic al R.S.S. Armene a fost construită o uzină experimentală de alumină, în care se va aplica tehnologia modernă de fabricaţie a aluminei şi a altor produse chimice valoroase din sienitele nefelinice.

Reactor-separator centrifugal

Colectivul Combinatului de metale neferoase din Ust-Kamenogorsk (U.R.S.S.), secţia plumb-zinc, a realizat un aparat universal — reactorul-separator centrifugal «TRS» — în care majoritatea reacţiilor eterogene au loc la viteze care se apropie de vitezele domeniului cinetic.

În cursul experimentării aparatului «TRS» pe scară industrială s-a constatat că numeroase reacţii se desfăşoară de 200—300 de ori mai repede decît în aparatele obişnuite. Astfel, în aparatele «TRS», cu un volum de 65 l, s-a reuşit să se obţină o productivitate de 15 m³/h, realizînd rafinarea soluţiei neutre de zinc prin separarea cuprului, cadmiului, taliului, antimoniului şi cobaltului în 10 s. Concentratul de cupru-cadmiu obţinut conţine pînă la 20% cadmiu, faţă de 4%, obţinut în condiţiile obişnuite. Rezultă că la obţinerea aceleiaşi cantităţi de cadmiu consumul de materie primă s-a redus de cinci ori.

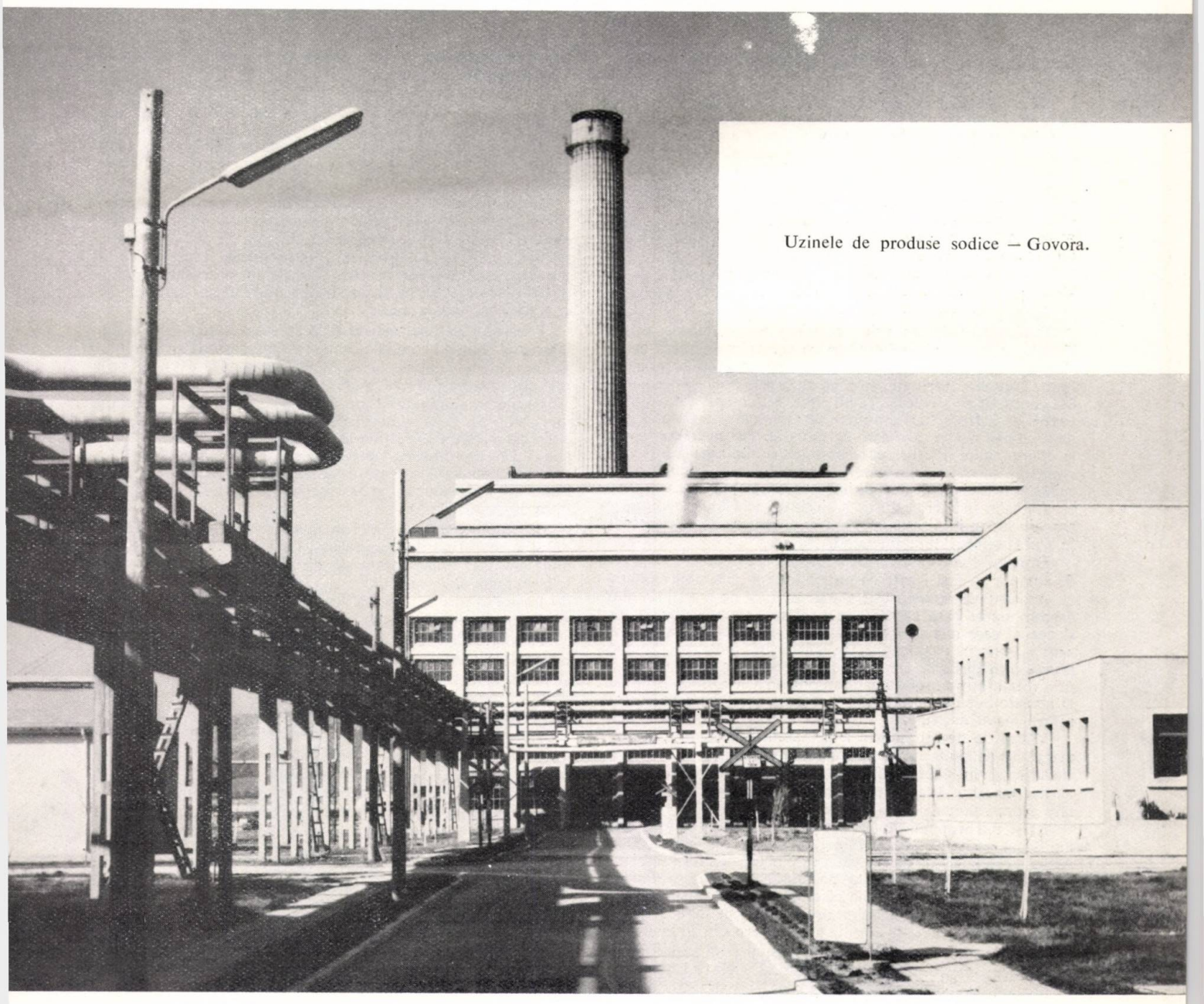
Utilizarea noului aparat la combinatul de metale neferoase din Ust-Kamenogorsk va economisi anual mii de tone de praf de zinc şi va reduce investiţiile capitale la construcţia noii secţii de cadmiu cu peste un milion de ruble.

Folosirea aparatelor « TRS » este deosebit de interesantă pentru procesele oxidative la rafinarea hidrolitică a soluţiilor care conţin antimoniu, arsen, fier, taliu şi cobalt.

La alimentarea aparatului cu oxigen în stare gazoasă, la presiunea de 4—5 at şi la temperatura de 105°C, procesul de oxidare a impurităţilor şi precipitarea lor sub formă de oxizi (nu de hidroxizi) durează cel mult 4—5 min în loc de 4—5 ore, necesare în cazul amestecătoarelor obişnuite.

Printre avantajele aparatului se menţionează realizarea proceselor continue la orice presiune, la temperatură peste 100°C şi eliminarea selectivă a produselor, rămînînd în aparat numai substanţele care intră în reacţie. Se pot construi aparate « TRS » cu presiune interioară de cîteva zeci de atmosfere şi temperatură de regim de cîteva sute de grade.

Se recomandă ca aparatele « TRS » să fie prevăzute în proiectele uzinelor hidrometalurgice, care produc zinc, cadmiu şi metale rare.



Uzinele de produse sodice — Govora.

Protecția muncii

Unele măsuri la depozitarea azotatului de amoniu

De mai bine de cinci decenii azotatul de amoniu este folosit ca îngrășămînt chimic sau ca înlocuitor de dinamită dacă este amestecat cu diverse subproduse petroliere. Ca material exploziv azotatul de amoniu este considerat a fi unul dintre cele mai stabile. În stare pură, el poate fi depozitat în condițiile mediului ambiant în cantități mari fără pericol de autoaprindere sau de explozie spontană.

Azotatul de amoniu se descompune cu degajare de căldură și de gaze și este un oxidant puternic, așa încît incendiile nu pot fi înăbușite. În S.U.A. a avut loc în decursul anilor un șir de accidente la manipularea azotatului de amoniu care au determinat necesitatea stabilirii unor condiții de depozitare a acestui produs.

Determinări făcute prin încălzirea azotatului de amoniu într-un spațiu închis au dovedit că acesta explodează cu atît mai repede cu cît în prezența lui se găsesc produse organice, ca, de exemplu, fracțiuni petroliere în fază lichidă sau de vapori. S-a constatat de asemenea că un jet de aer comprimat conținînd vapori de hidrocarburi sau urme de ulei poate constitui o sursă de explozie pentru azotatul de amoniu. Aceste fapte au dus la luarea unor măsuri corespunzătoare în ceea ce privește curățenia zonei de depozitare a azotatului de amoniu, în sensul evitării oricărei posibilități de impurificare cu produse petroliere.

Ambalat în saci de hîrtie și lipsit de acid liber, azotatul de amoniu nu se încălzește spontan dacă materialul este introdus în saci la temperatura ambiantă.

Exploziile care au avut loc în ultimii ani în S.U.A. cu azotat de amoniu au fost legate de prezența unor substanțe organice.

Azotatul de amoniu este supus unui șir de reacții de autodescompunere care constau în oxidarea amoniacului la azot și apă și care duc la formarea unor subproduse, ca oxizi de azot și oxigen. Aceste procese sînt toate exoterme. Singurul proces care absoarbe o cantitate mare de energie este disocierea prin volatilizare a azotatului de amoniu în acid azotic și amoniac. O aerisire bună a azotatului de amoniu evită creșterea temperaturii masei acestuia.

Viteza de descompunere a azotatului de amoniu poate fi mărită și de prezența unor săruri minerale, ca, de exemplu, clorurile și, în special, bicromații, fără ca la nivelul determinărilor de laborator efectuate în condiții obișnuite de depozitare acestea să genereze o explozie.

Creșterea presiunii sub care se păstrează azotatul de amoniu, împreună cu creșterea temperaturii pot genera explozii. Astfel, experimental, s-a constatat că și la temperatura ambiantă, în prezență de uleiuri, azotatul de amoniu, la 20 at, explodează.

Din toate experimentările efectuate a rezultat în mod evident că prezența substanțelor organice, și în mod special a produselor petroliere, în imediata apropiere sau în contact cu azotatul de amoniu poate constitui un pericol, astfel încît la depozitarea acestui valoros îngrășămînt trebuie luate măsuri de precauție corespunzătoare.

Invenții

Procedeu pentru obținerea polipropilenei cu greutate moleculară și izotacticitate reglată

Diferite procedee de prelucrare și domenii de utilizare a propilenei necesită anumite limite ale indicelui de fluiditate, care depinde în cea mai mare măsură de greutatea moleculară a polimerului, ca, de exemplu: extruderea între 450 000 și 600 000; fibre între 150 000 și 400 000 etc.

Un colectiv de cercetători de la ICECHIM (colectiv N. Ungureanu) a elaborat un proces tehnologic care face obiectul unei invenții înregistrate în țară și în străinătate, pentru obținerea polipropilenei din propilenă concentrată, în prezența halogenurilor de titan și a alchililor de aluminiu, cu posibilitatea reglării în limite largi a gradului de izotacticitate și a greutății moleculare.

Procedeul permite reglarea în limite largi a greutății moleculare a polimerului în timpul operației de polimerizare și a gradului de izotacticitate atît la operația de polimerizare cît și prin operații ulterioare de extracție.

Reglarea conținutului de polimer atactic și a greutății moleculare se face prin variația efectului combinat al compoziției catalizatorului de titan cu efectul temperaturii și al unui adaos corespunzător de hidrogen. Prin aceasta, greutatea moleculară a polimerului poate fi variată, conform invenției, între 50 000 și 1 000 000, iar gradul de izotacticitate al polimerului între 50 și 100%.

Sistemele catalitice folosite sînt formate din halogenuri de titan, ca: $TiCl_3$ sau amestecuri de $TiCl_3$ cu $TiCl_4$, și alchilaluminiu, ca: monoclorura de dietilaluminiu, trietilaluminiu, triizobutilaluminiu și alții.

Polimerizarea se face la temperaturi cuprinse între 40 și 100°C și la presiunea de 0—2 at.

Gradul de izotacticitate și greutatea moleculară cresc o dată cu scăderea presiunii parțiale de hidrogen, scăderea temperaturii și micșorarea conținutului de $TiCl_4$ al catalizatorului, efectul variației fiecărui factor fiind însă diferit asupra gradului de izotacticitate și asupra greutății moleculare.

Prin acoperirea integrală a domeniilor de greutăți moleculare și grade de izotacticitate din această invenție, factorii citați pot acționa simultan sau separat.

Procedeul, conform invenției, permite obținerea polipropilenei cu caracteristici de greutate moleculară și grad de izotacticitate, care acoperă toate domeniile de utilizare și permite prelucrarea ei prin toate procedeele cunoscute pentru polimeri de α-olefine: extrudere, injecție, presare, folii, fibre, fire etc. Realizarea reglării caracteristicilor de greutate moleculară și grad de izotacticitate între limitele enunțate se face prin variația presiunii parțiale de hidrogen în mediul de polimerizare, a temperaturii și a compoziției sistemului catalitic, printr-o acțiune simultană sau separată, care face posibilă alegerea celor mai avansate condiții tehnologice.

Standarde

STAS 98—62. Sodă caustică (hidroxid de sodiu tehnic) (înlocuieşte STAS 98—51)

Standardul se referă la soda caustică solidă (hidroxid de sodiu, NaOH, tehnic solid) şi, după modul de fabricare, după conţinutul de NaOH şi impurităţi, se livrează în trei tipuri, şi anume:

— tip C, obţinut prin caustificarea carbonatului de sodiu;

— tip M, obţinut prin electroliza unei soluţii de clorură de sodiu în celule cu catod de mercur;

— tip D, obţinut prin electroliza unei soluţii de clorură de sodiu în celule cu diafragmă.

Soda caustică solidă de tip C şi M se livrează în calităţile: superioară, I şi II, iar tipul D, în calităţile I şi II, proprietăţile fizico-chimice fiind:

Calitatea	Superioară		I		II	
Tipul	C şi M	C şi M	D	C	D	M
Culoare	albă pînă la slab colorată în nuanţe gri-brun	slab colorată în gri-brun	albă pînă la albă-verzuie	slab colorată în roz	slab colorată verzui	albă sau slab colorată în gri-brun
Hidroxid de sodiu (NaOH), % min.	98	96	96	94	94	93
Carbonat de sodiu (Na_2CO_3), % max.	1,5	2	1	2,5	1,5	2,5
Clorură de sodiu (NaCl), % max.	0,5	2	3,5	3	5	3
Coloranţi	urme	urme	lipsă	urme	lipsă	urme
Oxizi de fier, aluminiu şi mangan ($Fe_2O_3+Al_2O_3+MnO_2$), % max.	0,02	0,04	0,04	0,07	0,05	0,06
Oxizi de fier (Fe_2O_3), % max.	0,01	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04

Standardul prevede următoarele observaţii:

— Cu acordul beneficiarului, soda caustică de calitate superioară tipul C poate fi livrată cu un conţinut de oxizi de fier, aluminiu şi mangan de maximum 0,04%, iar soda caustică de calitatea I tip C, cu un conţinut respectiv de maximum 0,05%.

— Pentru fabricarea fenolului se va livra numai sodă caustică lipsită de coloranţi şi avînd un conţinut de clorură de sodiu de maximum 3%.

— Soda caustică recuperată la oprirea instalaţiei, necorespunzătoare condiţiilor de calitate înscrise, se consideră produs declasat şi se livrează cu acordul prealabil al beneficiarilor şi în condiţiile stabilite între părţi.

Această ultimă prevedere este de mare importanţă şi contribuie la menţinerea calităţii ridicate a produsului.

Se prevede de asemenea că verificarea calităţii produsului se face pe loturi, care sînt de maximum 60 t produs de acelaşi tip şi de aceeaşi calitate. Sînt prevăzute reguli de luare a probelor, de efectuare a probei medii pentru analiză, precum şi de păstrare pentru contraanaliză. Pentru a evita absorbţia umidităţii şi a bioxidului de carbon din atmosferă, pregătirea probelor trebuie să se execute cît mai repede.

Sînt prevăzute de asemenea felul cum trebuie pregătite probele pentru analiză, precum şi metodele de analiză a proprietăţilor fizico-chimice.

Produsul se livrează turnat în bloc sau sub formă de solzi sau granule şi se ambalează în butoaie de tablă, cutii sau pungi de polietilenă sudate la ambele capete.

De asemenea sînt prevăzute reguli pentru depozitare şi transport, menite să menţină calitatea produsului.

Standardul intră în vigoare la 1.05.1963

STAS 6546—62. Detergenţi condiţionaţi pe bază de alchilarilsulfonat de sodiu

Standardul se referă la detergentul fabricat pe bază de săruri de sodiu ale amestecului alchilarilsulfonic şi alcooli secundari sulfataţi obţinuţi din benzina de cracare termică. Produsul se livrează condiţionat în granule cu miros parafinat, în două tipuri avînd următoarele caracteristici:

Caracteristici	tip I	tip II
Densitatea în grămadă, g/dm³	250—320	
Umiditatea, % max.	5	
*p*H-ul soluţiei, 5% produs	7,2—8	8,5—9,5
Substanţa activă, % min.	20	
Nesulfonabile, % max.	0,6	
Fier (Fe), % max.	0,04	
Fosfaţi (P_2O_5), % min.	7,5	13,5

În standard se prevede că în mod obligatoriu se determină substanţa activă, *p*H-ul soluţiei şi fosfaţii, celelalte caracteristici se garantează de către întreprinderea producătoare, determinările făcîndu-se la cerere.

Mirosul parfumat pe care îl are produsul se determină organoleptic şi trebuie să dureze minimum 45 de zile de la data fabricaţiei.

Tipul I — comercializat pe piaţa internă sub denumirea de Alba Lux — este de culoare galben pal şi se foloseşte la spălarea obiectelor din lînă, mătase, fibre sintetice.

Tipul II — comercializat sub denumirea de Alba Super — este de culoare vernil şi se foloseşte la spălarea obiectelor din bumbac, in şi cînepă.

În standard sînt înscrise reguli pentru verificarea calităţii, metode de analiză, precum şi reguli de ambalare, marcare, depozitare şi transport.

Standardul intră în vigoare la 1.05.1963

STAS 903—62. Butanol tehnic (alcool butilic normal) (înlocuieşte STAS 903—56)

Standardul se referă la produsul obţinut prin fermentare, cu ajutorul bacteriilor acetobutilice şi prevede următoarele caracteristici:

Densitate relativă $\left(d_{20}^{20}\right)$	0,809—0,814
Aciditate, exprimată în CH_3COOH, % max.	0,02
Distilare:	
— distilă între 113 şi 119°C, % vol. min.	97
din care în intervalul de 4—5°C, % vol. min.	85
Reziduu la evaporare, % max.	0,015
Apă	lipsă

Produsul este un lichid limpede, incolor, cu miros caracteristic şi se foloseşte în principal în industria de lacuri şi vopsele, industria cauciucului, industria medicamentelor şi a materialelor plastice.

În standard se prevede că reziduul la evaporare se garantează de producător şi se determină numai la cerere.

În standard sînt prevăzute reguli pentru verificarea calităţii, metode de analiză, precum şi reguli pentru ambalare, marcare şi depozitare.

Standardul intră în vigoare la 1.05.1963

Informații economice

ȘTIRI DIN INDIA

La începutul acestui an a fost pusă în funcțiune o nouă fabrică de anvelope și camere auto. Aceasta constituie a cincea fabrică de anvelope în funcțiune. Alte două unități sînt în curs de construcție. Față de capacitatea actuală de producție a fabricilor de anvelope din India, care este de două milioane bucăți pe an, prin punerea în funcțiune a celor două noi unități capacitatea totală de producție va crește la 3,7 milioane bucăți anual.

★

În apropierea rafinăriei de petrol de la Koyali se preconizează construirea în anul 1964 a unei uzine de îngrășăminte azotoase care va dispune de o capacitate de producție anuală de 90 000 t uree, 1 250 000 t fosfat de amoniu și 2 000 000 t sulfat de amoniu.

★

În apropierea rafinăriei de la Bombay se preconizează construirea unei uzine petrochimice cu o capacitate de producție de 1 200 t/an alcool izopropilic, 6 000 t/an acetonă, 2 400 t/an diacetonalcool și metilizobutilcetonă, precum și alte 840 t/an diverse produse.

Ca materie primă se va folosi propilena livrată de rafinăria situată în vecinătatea amplasamentului propus.

★

Recent s-a pus la punct un procedeu de obținere a oxidului de magneziu și a acidului clorhidric prin descompunerea termică a clorurii de magneziu brute, recuperată din apa mării. Oxidul de magneziu astfel obținut are o concentrație de 82%. Pentru obținerea unui produs cu o concentrație de 96% oxidul de magneziu brut este spălat și apoi deshidratat. Prin acest procedeu randamentul în oxid de magneziu raportat la clorură de magneziu este de 98%, iar randamentul în acid clorhidric de 76—78%.

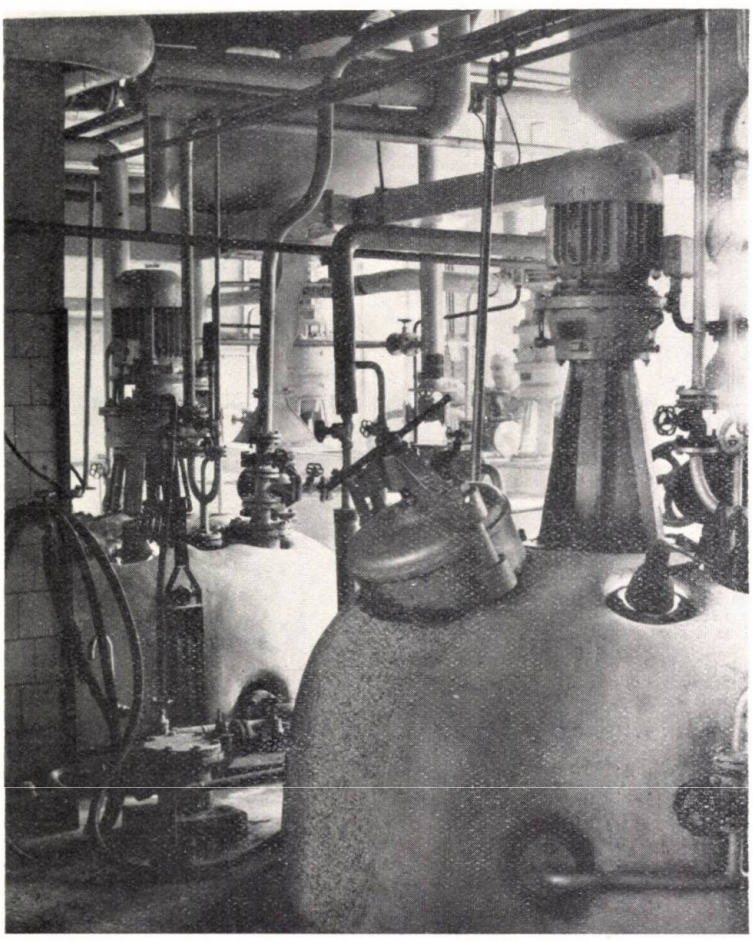
ȘTIRI DIN R.S.F. IUGOSLAVIA

Uzina de îngrășăminte azotoase de la Lucavac a intrat în producție în 1962. Capacitatea de producție zilnică a acestei uzine este de 370 t nitrocalcar.

Tot în cursul anului 1962 a fost pusă în funcțiune uzina de îngrășăminte azotoase de la Pancevo din apropierea Belgradului. Capacitatea de producție a acestei uzine este de 360 000 t/an îngrășăminte azotoase, cu un conținut mediu de 20,5% azot. Prin punerea în funcțiune a acestei uzine moderne, se va reduce sensibil importul de îngrășăminte azotoase al R. S. F. Iugoslavia. Amplasamentul uzinei de la Pancevo în mijlocul unei importante regiuni agricole permite o distribuire a producției de îngrășăminte pe distanțe minime. Așezarea uzinei în apropierea Dunării asigură cantitatea de apă necesară producției. Amplasamentul ales a ținut seamă și de posibilitățile de alimentare a uzinei cu gaze naturale, care se folosesc atît ca sursă de hidrogen cît și drept combustibil.

★

Anul acesta va fi pus în funcțiune la Zagreb un nou complex petrochimic de mare capacitate care va produce polietilenă, stiren, polistiren, fenol, acetonă, precum și alți intermediari necesari industriei de sinteză organică. Acest complex va livra materii prime pentru industria de materiale plastice și fibre sintetice, pentru industria detergenților, pentru industria lacurilor și vopselelor, precum și pentru industria cauciucului sintetic.



Fabrica de antibiotice Iași — Secția de prepararea mediilor.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Acrilamida obţinută din nitrilul acrilic cu ajutorul unei soluţii de acid sulfuric de 85% a început să fie larg utilizată ca monomer fie pentru homopolimerizare, fie pentru copolimerizare cu alţi monomeri datorită aplicaţiilor multiple pe care le au produsele obţinute. Polimerii obţinuţi sînt solubili în apă şi prezintă o uniformitate mult mai mare decît gumele naturale solubile care pot fi înlocuite de aceştia.

Acrilamida copolimerizează cu acroleina, cu acidul acrilic, cu nitrilul acrilic, cu butadiena, cu anhidrida maleică, cu acidul metacrilic şi cu diverşi metacrilaţi, cu acetatul şi clorura de vinil.

Poliacrilamida este folosită în industria minieră ca agent de floculare pentru realizarea unei decantări mai rapide a particulelor solide mici. În acest scop se folosesc 5—250 g de polimer pe tona de minereu. Acţiunea poliacrilamidei constă în formarea unor particule coloidale care se fixează pe granulele solide în suspensie provocînd aglomerarea lor.

În industria hîrtiei poliacrilamida ca adaos în pastă favorizează separarea apei. Un copolimer de acrilamidă şi acid acrilic adăugat pastei de hîrtie îmbunătăţeşte calitatea acesteia în stare uscată fără să acţioneze asupra proprietăţilor ei în stare umedă.

În fabricarea latexurilor pe bază de acetat de vinil prezenţa poliacrilamidei măreşte stabilitatea acestora.

La fabricarea viscozei folosirea de poliacrilamidă în proporţie de 3% ca adaos în soluţie înainte de filare îmbunătăţeşte stabilitatea fibrelor de celuloză.

Poliacrilamida este folosită de asemenea ca stabilizator al emulsiilor apoase de insecticide. În adaos la electroliţii folosiţi în electrorafinarea metalelor, poliacrilamida permite creşterea randamentului de curent şi obţinerea unui depozit metalic mai dens şi mai uniform.

★

Prepararea izoparafinelor pornind de la gaze petroliere în prezenţă de catalizatori în condiţii de presiune şi temperatură riguros controlate permite obţinerea, după o rafinare prealabilă, unor fracţiuni de izoparafine cu puncte de fierbere între 180 şi 200°C. Aceste fracţiuni incolore şi inodore au un conţinut în hidrocarburi aromatice şi în olefine de sub 0,01%, naftene sub formă de urme, iar peroxizi complecşi cloruraţi sau cu sulf în proporţie de ordinul a cîteva părţi la milion. Acest înalt grad de puritate permite folosirea izoparafinelor ca solvenţi selectivi. De asemenea, izoparafinele astfel obţinute au început să fie utilizate ca diluanţi inerţi sau ca solvenţi în numeroase procese de polimerizare. Izoparafinele sînt de asemenea folosite ca suporţi pentru catalizatori la fabricarea poliolefinelor şi a cauciucurilor sintetice stereospecifice. Un alt avantaj important al izoparafinelor constă în faptul că ele nu conţin impurităţi polare care pot otrăvi catalizatorii de polimerizare; solubilitatea redusă a acestor catalizatori în polimerul obţinut uşurează separarea lor de acesta.

În perspectivă se preconizează folosirea izoparafinelor în amestec cu alte uleiuri minerale la condiţionarea anumitor medicamente, ca antibiotice şi vitamine, precum şi ca solvent selectiv în operaţiile de extracţie şi cristalizare.

În ultimul timp s-au întreprins numeroase cercetări cu privire la posibilităţile de modificare a celulozei prin iradiere în vederea găsirii unor procedee avantajoase din punct de vedere economic. În acest sens s-au realizat reacţii de reticulare directă a celulozei prin iradiere fără folosire de agenţi chimici. Operaţia decurge în soluţii apoase diluate şi se presupune că reacţia are loc între radicalii OH formaţi prin radioliza solventului. De asemenea s-a constatat că sub doze mici de iradiere se pot grefa compuşii vinilici.

★

În cursul anului trecut s-a pus la punct un nou procedeu de preparare a izobutilenei care va fi aplicat industrial în cursul acestui an. Ca solvent selectiv se foloseşte în acest procedeu acidul sulfuric de 50% care permite separarea izobutilenei şi a *n*-butenelor. Operaţia de separare se efectuează în trei faze: în prima fază are loc un contact în contracurent între acid şi hidrocarburi, în a doua fază are loc separarea soluţiei de acid sulfuric, de amestecul de hidrocarburi, prin decantare.

Cea de-a treia fază constă din descompunerea cu ajutorul căldurii a compusului format între acidul sulfuric şi izobutilenă, care este evacuată în stare de vapori. În această ultimă fază temperatura trebuie riguros controlată pentru a se evita formarea de polimeri.

Folosind ca materie primă fracţiunea C_4 provenită din cracare catalitică sau din cracare cu ajutorul vaporilor de apă se poate obţine cu ajutorul acestui procedeu o izobutilenă cu o puritate minimă de 99%.

În acest procedeu pierderile de acid sulfuric sînt minime întrucît formarea de cărbune şi de bioxid de sulf este aproape în întregime evitată, iar formarea de polimeri este de asemenea foarte redusă.

★

În U.R.S.S. s-a pus la punct o nouă metodă pentru separarea din amestecuri a izomerilor orto- şi metaxilen printr-un proces de alchilare selectivă urmată de o dezalchilare. Ca agent alchilant este folosită izobutilena, iar drept catalizator o soluţie de acid sulfuric saturată cu trifluorură de bor.

De asemenea, este în curs de elaborare un nou procedeu pentru obţinerea etilbenzenului direct prin reformarea catalitică a anumitor fracţiuni petroliere.

★

Instalaţia de fabricare a bazelor purinice de la Radebeul din R. D. Germană avînd o capacitate de producţie de 300 t/an cafeină a înlocuit vechiul procedeu de obţinere a acesteia din monometiluree şi cianacetat de butil cu un procedeu care porneşte de la dimetiluree, acid cianacetic şi anhidridă acetică. Noul procedeu de fabricare în fază lichidă prezintă avantaje nete faţă de vechiul procedeu. Materiile prime necesare acestei fabricaţii sînt produse în cadrul aceleiaşi unităţi industriale.

În R. D. Germană a început anul trecut fabricarea siliciului de înaltă puritate prin descompunerea triclorsilanului. Fabricat în cantități relativ mici în cadrul laboratorului Institutului de fizică aplicată din Dresda încă din primele luni ale anului 1962, siliciul de înaltă puritate se produce în prezent în cantități mai mari într-o instalație nouă la Freiberg.

★

Pentru concentrarea soluțiilor de acid lactic de la 15 la 80% s-a construit recent un nou tip de evaporator cu triplu efect, la care problemele de coroziune au fost eliminate prin folosirea ca material de construcții a grafitului impregnat cu rășini sintetice. Garniturile la acest evaporator sînt confecționate din politetrafluoretilenă.

★

Recent a început fabricarea unui nou tip de îngrășămînt mineral care prezintă atît avantajul concentrațiilor ridicate în substanțe active ale îngrășămintelor granulate, cît și ușurința de administrare a îngrășămintelor lichide. Noul tip de îngrășămînt se prezintă sub forma unei suspensii foarte fine de îngrășăminte solide într-un lichid. Ca agent coloid se folosește un anumit tip de argilă care asigură menținerea particulelor solide în suspensie. Conținutul în argilă al suspensiei nu depășește 1% din cantitatea totală de particule solide. Concentrația acestui nou îngrășămînt în principii active variază după necesități între 28 și 37%. Mărimea particulelor solide din suspensie permite folosirea actualelor utilaje de introducere în sol a îngrășămintelor lichide fără să prezinte vreun pericol de înfundare a duzelor.

În afara avantajelor legate de reducerea cheltuielilor de transport, noul tip de îngrășămînt mai prezintă și posibilitatea de introducere a produselor antiparazitare sau ierbicide.

★

În anul trecut a început construirea unei uzine pentru fabricarea fenolului prin oxidarea benzenului cu aer. Deși nu au fost publicate date suplimentare în legătură cu acest procedeu, se consideră că el este similar celui de obținere a acidului adipic pornind de la ciclohexan. În acest procedeu oxidarea ciclohexanului cu ajutorul aerului are loc în prezență de naftenat de cobalt drept catalizator, la temperaturi variind între 125 și 135°C, cu formarea unui ulei intermediar ce conține un amestec aproape echimolecular de ciclohexanol-ciclohexanonă. Acest ulei este oxidat într-o nouă fază în mediu de acid acetic, în prezență de săruri de cupru și mangan drept catalizator, cu formare de acid adipic.

★

Pentru purificarea sodiului s-a înlocuit procedeul actual de distilare prin filtrarea metalului lichid prin filtre confecționate din oțel inoxidabil poros.

★

Pentru a ușura condițiile de utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni la demineralizarea apei, s-au preparat anioniți și cationiți care conțin indicatori de *p*H intim legați de rășină. Aceștia își schimbă culoarea în momentul saturării, așa încît pentru regenerarea lor nu mai sînt necesare analize periodice ci numai observarea culorii printr-un vizor montat în coloanele cu schimbători de ioni. Indicatorii folosiți sînt atît de stabil legați de rășină încît ei funcționează chiar după un număr mare de regenerări repetate.

★

Acidul glutamic va avea în scurt timp noi domenii de utilizare dintre care cel mai interesant pare a fi cel de materie primă pentru o nouă fibră sintetică care se apropie ca structură și proprietăți de lînă și mătase. Cercetările efectuate în ultimii ani au dus la punerea la punct a unui monomer rezultat din condensarea glutamatului de sodiu cu fosgen care, prin polimerizare în soluție, duce la un polimer filabil. În prezent cercetările sînt axate pe stabilirea unor procedee mai economice de obținere a acestui polimer și pe îmbunătățirea aspectului său.

Pentru obținerea polipropilenei sindiotactice, cristaline și lipsite de orice fel de izomer, s-a pus la punct un procedeu de polimerizare care folosește un catalizator complex alcătuit dintr-un compus de vanadiu și o monohalogenură de dialchilaluminiu, ca, de exemplu, vanadiu triacetilacetonă și monoclorură de dietilaluminiu. Factorii care intervin în stereospecificitatea polimerizării sînt raportul dintre aluminiu și vanadiu, natura compusului de vanadiu folosit, temperatura de reacție și natura grupelor alchilice legate de aluminiu.

De asemenea, s-a pus la punct o metodă de preparare a unui alt polimer, constituind o a treia polipropilenă cristalină cuprinzînd o structură disindiotactică. Această polipropilenă nouă s-a obținut prin copolimerizarea alternată a etilenei cu 2-*cis*-buten.

★

După o perioadă de cercetare, care a durat cîțiva ani, a reușit punerea la punct a unui procedeu foarte economic pentru obținerea fluorurii de aluminiu, necesară industriei aluminiului. Pînă în prezent fluorura de aluminiu se obținea prin tratarea oxidului de aluminiu cu acid fluorhidric. Noul procedeu prezintă avantajul înlocuirii acidului fluorhidric cu acid fluorsilicic, care se obține direct la fabricarea superfosfatului. Acidul fluorsilicic, în concentrația în care rezultă uzual de la atacul apatitei cu acid sulfuric, este pus în contact cu oxidul de aluminiu sau cu argilă calcinată. Sedimentul de acid silicic care se formează este eliminat, în soluție rămînînd fluorura de aluminiu. După cristalizare, produsul se centrifughează, obținîndu-se o fluorură de aluminiu foarte pură, neconținînd ca impuritate decît apă de cristalizare. Cu ajutorul unui procedeu de calcinare, de asemenea pus la punct recent, apa este eliminată fără să mai apară alte reacții secundare, obținîndu-se astfel un produs foarte pur.

★

Sub acțiunea radiațiilor s-a constatat că dintr-un amestec de bioxid de carbon și hidrogen se formează metan.

★

Un nou agent purtător de căldură fenil-triariloxisilanul a arătat în cursul experimentărilor efectuate avantaje față de amestecul eutectic difenil—difeniloxid; agentul de căldură este lichid pînă la temperaturi de peste 350°C și foarte stabil.

★

În U.R.S.S. s-au realizat două noi metode de sinteză a poli-(bis)-acetilacetonato-titanometilfenilsiloxanilor. Prima metodă constă în condensarea metilfenildiacetoxisilanului cu bis-acetilacetonatodibutoxititanul la 165°C timp de două ore cu un randament de 95%. Polimerul obținut este un produs solid, de culoare brună, ușor solubil în solvenții organici uzuali. Raportul siliciu: titan este de 1:1.

Cea de-a doua metodă pornește de la metilfenildietoxisilan și (bis)-acetilacetonato-dibutoxititan. Ca mediu de reacție se folosește toluenul. Această reacție duce la formarea unui polimer solubil în apă și solubil și în toluen. Polimerul obținut, de culoare roșie, este solubil și în alți solvenți organici. Raportul siliciu: titan cu acest polimer este de 2:1.

Compoziția și structura acestor polimeri au fost determinate pe bază de analiză elementară și pe baza datelor obținute prin spectroscopie în infraroșu. Studiile efectuate cu privire la variația proprietăților polimerilor obținuți în funcție de conținutul în titan al acestora au dovedit că o creștere a conținutului în titan ridică temperatura de vitrifiere a polimerului. De asemenea, cu cît conținutul în titan al polimerului este mai ridicat, acesta pierde mai ușor solubilitatea ca urmare a încălzirii la 160—200°C.

Cei doi polimeri au o greutate moleculară ridicată.

★

Pentru mărirea rezistenței la deformație și la abraziune a politetrafluoretilenei se încorporează în masa acesteia silicați naturali, sub formă coloidală. Prin introducerea unor mici cantități de materiale inerte din această categorie se pot obține lagăre și conducte flexibile cu rezistență la uzură mult mărită.

Documentare

Anorganică

Obținerea hidrurii de sodiu și aluminiu

Hidrura de sodiu și aluminiu se poate obține cu randament de 90% din reacția dintre $AlCl_3$ și NaH, în prezență de cantități catalitice de trialchilaluminiu, dialchilaluminiu sau complecșii acestora cu NaH. În mod similar se prepară hidrura de potasiu și aluminiu (cu hidrură de di-*i*-butil-Al drept catalizator).

06—1—039

Procedeu de obținere a argintului în pulbere fină

Argintul în pulbere de foarte mare finețe poate fi obținut pe cale electrolitică adăugînd în baie alchilsulfonați de sodiu cu catenă lungă. În prezență de 0,5 g $C_nH_{2n+1}OSO_3Na/l$ ($n=16$ pînă la 18) se obține o pulbere ușoară, a cărei fracțiune principală are o granulație de circa 2,3 μ.

06—1—040

O nouă modificație de bioxid de siliciu

Obținerea unei noi modificații de bioxid de siliciu a fost realizată lucrînd la presiuni mai mari de 160 000 kg/cm² și la temperaturi de 1 200—1 400°C. Ca proprietăți fizice se menționează: densitatea 4,35 g/cm³, duritatea 2080 pînă la 1 700 kg/mm² (anisotrop).

06—1—041

Despre procesul de obținere a sulfului în pat fluidizat

A fost studiat la scară semiindustrială procesul de ardere și de distilare concomitentă în pat fluidizat a minereurilor de sulf. S-au efectuat de asemenea experiențe pentru îndepărtarea urmelor de sulf din gazele de coș, prin condensare în scrubere fără umplutură. Bilanțul efectuat pentru o instalație cu o capacitate de 100 000 t H_2SO_4/an ilustrează avantajele tehnice și economice ale procedeului propus.

06—1—042

Problema reducerii pierderilor de amoniac în coloanele de carbonatare în procesul de obținere a sodei amoniacale

Se arată posibilitatea recuperării unor cantități de amoniac suflate afară din coloanele de carbonatare. Aceasta se realizează prin cristalizarea NH_4HCO_3 în urma introducerii unor cantități suplimentare de CO_2 și vapori de apă, la temperaturi de ordinul a 50—60°C, urmată de răcire. S-a stabilit că și la temperatura de numai 35°C se poate recupera 40—60% din cantitatea de NH_3 suflată afară din coloane.

06—1—043

Purificarea triclorsilanului și a tetraclorurii de siliciu și obținerea sticlei de cuarț sintetice

S-au aplicat tehnica izotopilor, ca indicatorii radioactivi, măsurarea absorbției razelor beta la substanțele activate și spectrometria în raze gama, pentru determinarea eficacității diferitelor metode de purificare a $SiHCl_3$ și $SiCl_4$. S-au elaborat schemele tehnologice cele mai adecvate de purificare și metodele de obținere a sticlei de cuarț sintetice prin topirea în vid a SiO_2 obținut prin hidroliza $SiCl_4$ pur. Aceleași metode s-au folosit pentru verificarea caracteristicilor produselor destinate obținerii semiconductoarelor.

06—1—044

Efectul fluorului asupra solubilității fosfatului dicalcic utilizat ca îngrășămînt

S-a cercetat influența adaosurilor de fluor asupra solubilității P_2O_5 din fosfatul dicalcic în soluții de citrat de amoniu la valori variabile ale *p*H și în acid citric 2%. S-a stabilit că în precipitatul cu un conținut de 1% F nu se constată practic o scădere a solubilității P_2O_5 în comparație cu precipitatul lipsit de fluor. O scădere considerabilă a solubilității P_2O_5 (cu 20—25%) are loc în precipitatul cu un conținut de 2% F. Mărind conținutul de fluor pînă la 3% solubilitatea scade pînă în jur de 75%.

06—1—045

Sulfatul de magneziu — stabilizator în procesul de amonizare a superfosfatului

Pe baza unei serii de analize a superfosfatului amonizat s-a stabilit că $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stabilizează fosfatul dicalcic format. Un adaos de 3% sulfat de magneziu este suficient pentru ca procesul de amonizare a superfosfatului cu ajutorul NH_3 să poată fi condus pînă la *p*H = 8—9 fără să cauzeze trecerea superfosfatului într-o formă neasimilabilă de plante. Produsul obținut este caracterizat printr-un grad de conversie ridicat al compușilor fosforului, atît în citrat de amoniu cît și în acidul citric 2%. Cantitatea de azot introdusă este de circa 6,4%.

06—1—046

Agrochimie

Combinații fenolice în cereale

În extractele apoase ale diferitelor tipuri de cereale s-au identificat pe cale cromatografică: acid ferulic, acid cumaric, acid vanilic, acid *p*-hidroxibenzoic, acid cafeic, aldehidă coniferică, vanilină, aldehidă *p*-hidroxibenzoică.

06—7—015

Metodă de obținere a clorurii de pirofosforil

Clorura de pirofosforil, care este un valoros produs intermediar la sinteza unor insecticide, se poate obține cu randamente bune din metildiclorfosfat și $POCl_3$:

$$CH_3OPOCl_2 + POCl_3 \rightarrow CH_3Cl + P_2O_3Cl_4.$$

Metildiclorfosfatul se obține de asemenea cu randamente bune din $POCl_3$ și CH_3OH.

06—7—016

Organică

Apa în molecula de clorofilă

Din spectrele în I.R. ale clorofilei *a*, *a* + *b*, precum și *b*, atît în domeniul $\bar{\nu} = 3\,600$ pînă la 3 200 cm^{-1} cît și în domeniul $\nu = 1\,700$—1 600 cm^{-1}, a rezultat că clorofila *a* și clorofila *b* se găsesc în formă enolică și că atomii de oxigen din inelul ciclopentanic sînt o poziție posibilă pentru adsorbția apei. În clorofila *b* apa este mai puternic legată decît în clorofila *a*.

06—2—028

Un nou procedeu de oxidare a ciclohexanului

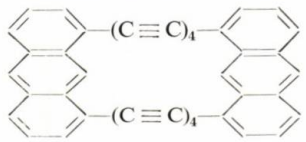
S-a brevetat un procedeu ce permite evitarea perioadei de inducție, care face greoaie oxidarea cu aer a ciclohexanului la ciclohexanol și ciclohexanonă.

Operația se bazează pe utilizarea unui catalizator constituit dintr-o sare de cobalt solubilă, de exemplu, naftenatul de cobalt, și dintr-o anhidridă a unui acid alifatic saturat, de exemplu anhidrida acetică. Și ciclohexanona poate fi întrebuințată ca inițiator. În aceste condiții, oxidarea ciclohexanului cu aer poate fi efectuată la o presiune de 3,5—17,5 kg/cm² și la o temperatură de 120—150°C.

06—2—029

Octaacetilenă ciclică

O octaacetilenă ciclică cu formula structurală:



(I)

care conține două sisteme antracenice (I) a fost preparată din esterul dimetilic al acidului 1,8-antracendicarboxilic. Ea se prezintă sub formă de ace, de culoare roșie-închis, care se descompun la 160°C. Este surprinzător de stabilă pentru o poliacetilenă complet conjugată. Prin hidrogenare catalitică cu paladiu pe cărbune trece într-o hidrocarbură $C_{44}H_{50}$, în care și unul dintre cele două sisteme antracenice este hidrogenat la ciclul din mijloc.

06—2—030

Un nou procedeu de obținere a izobutenei

S-a pus la punct un nou procedeu de extracție a izobutenei, bazat pe întrebuințarea acidului sulfuric de 50%, ca dizolvant de extracție. Pierderile de acid sînt mici, deoarece formarea de carbon și bioxid de sulf este aproape complet suprimată, formarea polimerilor este redusă, iar operațiile accesorii, cum sînt diluarea extractului acid și reconcentrarea acidului regenerat, sînt suprimate.

Operația se efectuează în trei etape: contactul în contracurent al acidului cu hidrocarburile, într-o serie de reactori; separarea fazelor în decantoare; distrugerea prin căldură a compusului format între acid și izobutenă, izobutena fiind obținută în stare de vapori. În această etapă temperatura trebuie riguros controlată, pentru a se evita formarea de polimeri.

Pornindu-se de la fracțiuni C_4, provenite prin cracare catalitică sau cracare cu vapori, se poate obține izobutenă cu o puritate de cel puțin 99%.

06—2—031

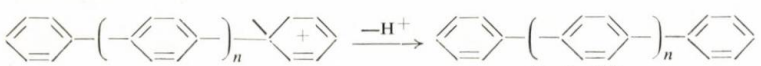
Obținerea polifenilului prin polimerizarea în condiții blînde a benzenului

Reacția de polimerizare a benzenului necesită drept catalizator o halogenură hidrolizabilă de tipul BF_3, $AlCl_3$ etc., iar drept cocatalizator — apă sau alcool. În afară de aceasta este necesară și prezența unui oxidant (de exemplu $CuCl_2$).

Polifenilul astfel obținut nu este solubil în nici un dizolvant și are o stabilitate termică remarcabilă (nu se descompune pînă la 525°C).

Se admite următorul mecanism de reacție: în prima etapă molecula de benzen trece, sub acțiunea catalizatorului și a cocatalizatorului, într-un cation, care se adiționează apoi la o nouă moleculă de benzen:

Reacția de întrerupere are loc prin scindarea protonului în prezența unei baze:



06—2—032

Cationul vanadiu (*O*)-π-tropil-π-cicloheptatrienic $[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+$

Din reacția efectuată timp de mai multe ore la 50°C între hexacarbonilul de vanadiu cu cicloheptatriena rezultă, pe lîngă tricarbonilul de vanadiu-π-tropil, $VC_7H_7(CO)_3$, o substanță solidă, microcristalină, de culoare roșie-brună, paramagnetică, insolubilă în apă și în hidrocarburi.

Pe baza rezultatelor analitice și după proprietățile chimice și fizice ea a fost identificată a fi hexacarbonilvanadatul de V(*O*)-π-tropil-π-cicloheptatrienă, $[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+[V(CO)_6]^-$.

Cationul V(*O*)-π-tropil-π-cicloheptatrienic constituie primul exemplu de complex în care metalul de tranziție este legat de două cicluri heptaatomice printr-un sistem de electroni π.

Se presupune că în reacția dintre V $(CO)_6$ cu C_7H_8, formarea acestui complex și a tricarbonilului de vanadiu-π-tropil se produce printr-un mecanism de eliminare de ion de hidrură dintr-un compus intermediar comun, $VC_7H_8(CO)_3$.

06—2—033

Obținerea acetilenei prin cracarea termică a hidrocarburilor cu ajutorul hidrogenului supraîncălzit

Cracarea hidrocarburilor poate fi realizată cu ajutorul hidrogenului supraîncălzit (3 500—4 000°C) și parțial atomizat în arc electric. Pentru cracare se folosește un exces de circa 15% hidrocarburi în stare gazoasă, de exemplu vapori de benzină. Excesul de hidrocarburi și produsele de reacție sînt recirculați prin reactor, astfel încît în final se obțin numai acetilenă, etenă, metan și hidrogen. În cazul utilizării benzinei, randamentul în acetilenă și etenă este de peste 70% în greutate, iar consumul de energie electrică este de 4,5 kWh la 1 kg acetilenă și etenă, în raportul 55 : 45. Spre deosebire de alte metode, în care energia de cracare se obține prin arderea hidrocarburilor sau a hidrogenului în oxigen, în cazul de față gazele de cracare nu conțin bioxid de carbon, oxid de carbon, vapori de apă sau combinații peroxidice. Prin urmare, aceste gaze sînt lipsite practic de gudroane și de produse de polimerizare, ceea ce ușurează în mare măsură prelucrarea lor. Acetilena se separă din gazele de cracare prin spălare cu acetonă, iar etena, metanul și hidrogenul, prin distilare la temperatură joasă.

06—2—034

Izoalcanii, dizolvanți de înaltă calitate

S-a pus la punct fabricarea unor dizolvanți constituiți aproape integral din izoalcani puri. Ei se caracterizează prin uniformitatea constituției și prin absența impurităților. Acești dizolvanți, numiți « Izopar », se fabrică prin sinteză catalitică din gaze petroliere. Operația se efectuează în condiții riguros controlate de temperatură și de presiune. În prezent se fabrică patru calități de dizolvanți Izopar cu puncte de fierbere cuprinse între 180 și 200°C; sînt în studiu alte cinci calități, al căror punct de fierbere va ajunge pînă la 66°C.

Dizolvanții Izopar constituie excelenți suporți pentru catalizatori în fabricarea polialchenelor și a cauciucurilor sintetice stereospecifice. Ei prezintă ca avantaje: absența impurităților polare, care ar otrăvi catalizatorul, și solubilitatea redusă în aceste produse a polimerului obținut. Datorită purității lor, se preconizează de asemenea întrebuințarea acestor dizolvanți la prepararea anumitor produse farmaceutice, antibiotice și vitamine.

06—2—035

Fabricarea bromurii de etil cu ajutorul radiațiilor atomice

De curînd s-a început construirea primei fabrici care va folosi radiații atomice pentru fabricarea unui produs chimic.

Bromura de etil — insecticid și intermediar în industria farmaceutică — urmează să fie produsă prin reacția dintre acidul bromhidric gazos anhidru și etena pură, în prezența radiațiilor gama emise de ^{60}Co. Reactanții sînt gaze, iar produsul este un lichid volatil cu p.f. = 38,4°C, ceea ce face ca operația să fie simplă. Procesul are loc la presiune mică și temperatură obișnuită. Randamentul este aproape cantitativ.

Procedeul folosit în mod obişnuit şi care se produce sub acţiunea catalitică a bromurii de aluminiu are dezavantajul că necesită o continuă reînnoire a catalizatorului şi că acesta contaminează produsul. Procedeul prin iradiere elimină contaminarea, dă un produs pur şi mai ieftin, complet lipsit de radioactivitate.

06—2—036

Noi sinteze de aminoacizi

S-au pus la punct noi procedee de sinteză care permit obţinerea unor cantităţi importante din diferiţi aminoacizi, de exemplu acidul asparagic şi sărurile lui (sarea de fier este deosebit de interesantă în tratamentul anemiei), *L*-glutamina şi unele dipeptide, care sînt din ce în ce mai mult utilizate în farmacie.

06—2—037

Analitică

Analiza prin cromatografie de gaze a pirolizatelor de poli(etenă-acrilat de etil) şi poli(etenă-acetat de vinil)

S-a pus la punct o metodă rapidă şi precisă care combină piroliza cu cromatografia de gaze, pentru analiza copolimerilor poli(etenă-acrilat de etil) şi poli(etenă-acetat de vinil). Se discută mecanismul pirolizei şi se fac comparaţii cu studiile recente de descompunere termică efectuate la alte metode. Exactitatea rezultatelor obţinute este de circa 2% faţă de cea obţinută la analiza de oxigen prin activare cu neutroni, efectuată la aceste două tipuri de polimeri.

Rezultatele obţinute demonstrează utilitatea combinării pirolizei cu cromatografia de gaze pentru determinarea raportului de componente din copolimeri pe o bază cantitativă.

06—3—016

Determinarea conţinutului total de oxigen în materiale organice prin activare cu neutroni grei

Această metodă rapidă pentru determinarea oxigenului în materiale organice nu necesită nici o operaţie chimică şi este relativ lipsită de interferenţe. Ea se bazează pe iradierea unei probe de aproximativ 6 g cu un flux de neutroni de 14 eV, cu circa 10^8 neutroni/cm^2/s, şi pe măsurarea scintilaţiei radiaţiei izotopului ^{16}N de 7,4 s, produs prin reacţia $^{16}O(n,p)^{16}N$.

Cu această metodă se pot determina concentraţii de oxigen mai mari de 100 p.p.m., cu exactitate de 10%, în mai puţin de 10 min; la 30 p.p.m., abaterea relativă de la rezultat este de circa 25%.

06—3—017

Determinarea fosforului în aliaje de aluminiu—siliciu hipereutectice printr-o metodă de activare cu neutroni

Metoda constă în activarea cu neutroni termici a aliajului, urmată de dizolvarea lui completă într-un amestec de acid fluorhidric—acid azotic 1 : 3. Acidul fosforic astfel format este trecut în acid fosfomolibdenic care se extrage cu alcool izobutilic. Se determină apoi izotopul ^{32}P printr-o tehnică de măsurare cu un contor de particule β. Extracţia fosforului este foarte eficientă şi selectivă, şi pierderile de fosfină la dizolvare în amestecul de acizi folosiţi sînt neglijabile.

06—3—018

Determinarea enzimatică specifică a unor α-aminoacizi cu ajutorul unei metode de viteză de reacţie spectrofotometrică automată

Metoda se bazează pe o reacţie enzimatică cuplată, în care dezaminarea oxidativă a unor *L*-α-aminoacizi este catalizată specific de oxidaza *L*-aminoacidului, cu formare de peroxid de hidrogen, care reacţionează cu *o*-dianisidina în prezenţa peroxidazei ridichii, cu formarea unui produs de reacţie colorat, care are un maximum de adsorbţie la 440 mμ. Timpul necesar pentru reacţie ca să se formeze o anumită cantitate de produs colorat şi deci pentru ca absorbanţa să se schimbe la o cantitate aleasă în prealabil (circa 0,06 unităţi) este măsurat automat şi referit direct la concentraţia iniţială de aminoacid. În modul acesta au fost determinate volume mici (circa 4 ml) de nouă soluţii de *L*-α-aminoacizi diferiţi, în domeniul de concentraţie de 4 la 50 p.p.m., cu erori relative de circa 2%.

Timpul necesar măsurătorii variază între cîteva secunde şi circa două minute.

06—3—019

Ionul vanadil ca retitrant pentru titrări amperometrice indirecte cu acidul (etilendinitrilo)tetraacetic. Aplicaţie la determinarea ionilor Al^{3+}, Zr^{4+} şi Th^{4+} din materiale ce conţin fluoruri

Se indică o metodă rapidă şi precisă pentru titrări amperometrice indirecte cu EDTA în care ionul VO^{2+} este folosit ca retitrant. În acest scop, la soluţia de analizat se adaugă EDTA în exces, exces care — într-un mediu tamponat cu acetat la pH = 4 — este apoi retitrat cu VO^{2+}. Punctul de echivalenţă este determinat cu un electrod din foaie de platină, menţinut la un potenţial de +0,6 V. La acest potenţial VOY^{2-} este oxidat, pe cînd VO^{2+} nu. Ca urmare, prezenţa titrantului în exces este indicată printr-o creştere liniară de curent. În general, orice cation care formează cu EDTA un chelat, avînd o constantă de stabilitate de 10^{16} sau mai mare, poate fi determinat prin această metodă. Deviaţia-standard relativă este în jur de 1%. Au fost încercate fluoruri şi fosfaţi ca agenţi de mascare, pentru a mări selectivitatea. Metoda a fost aplicată la determinarea ionilor Al^{3+}, Th^{4+} şi Zr^{4+} în materiale ce conţin fluoruri.

06—3—020

Determinări spectrofotometrice simultane pentru cobalt şi nichel cu 8-hidroxi-chinolină

Complexul cobalt-8-hidroxi-chinolină absoarbe la 365 şi 700 mμ, în timp ce complexul nichel-8-hidroxi-chinolină absoarbe numai la 365 mμ, în HCl 1*n*-acetonă. Acest principiu a fost aplicat pentru determinarea simultană a cobaltului şi nichelului. Se prevede posibilitatea extinderii metodei la sistemele fier-nichel şi crom-cobalt.

06—3—021

Aplicarea schimbătoarelor de ioni la analiza rocilor de fosfaţi

Metoda constă în agitarea unei probe de rocă, măcinată foarte fin, în apă, cu o răşină schimbătoare de cationi; fosforul şi fluorul sînt aduse cantitativ în soluţie. După filtrare, conţinutul de fosfor şi fluor al filtratului se determină direct, folosind metode spectrofotometrice uzuale: fosforul prin complexul de molibdo-vanadato-fosfat, de culoare galbenă, şi fluorul prin complexul albastru format între ionii de fluorură şi chelatul de ceriu (III) al complexonului de alizarină.

Calciul poate fi eluat din răşină cu acid clorhidric şi determinat prin titrare cu acid (etilendinitrilo)tetraacetic.

06—3—022

Macromolecule

Izomerizarea *cis-trans* a polibutadienei

S-au efectuat cercetări asupra izomerizării *cis-trans* care are loc în timpul vulcanizării polibutadienei cu titru ridicat în *cis*. Cu ajutorul spectrografiei în infraroşu s-a determinat importanţa izomerizării provocate de unele sisteme de agenţi de vulcanizare, punînd în evidenţă influenţa specială a sulfului.

De asemenea, s-a examinat comportarea elastică a materialului, în scopul verificării unui eventual raport între izomerizarea şi proprietăţile vulcanizatelor.

06—4—021

Noi poliamide

Prin policondensarea 2,5-di(aminometil)piridinei cu acizi dicarboxilici (cu 5—10 atomi de carbon) s-au obţinut noi poliamide cu inele piridice. Ele prezintă proprietăţi bune de topire şi filare.

06—4—022

Proprietăţi mecanice dinamice şi transformări izotactice la polietene liniare şi unele poli-α-olefine

S-au determinat proprietăţile mecanico-dinamice (viteza sunetului v şi factorul de disipaţie Q^{-1}) la unele probe de polietenă de densitate mică şi de densitate mare, polipropenă izotactică, polibutenă-1 izotactică şi polipentenă-1 izotactică, printr-o metodă electrostatică la frecvenţe medii de 100 Hz, şi într-un interval de temperaturi de la -170 la $+130$°C.

La polietena de densitate mică, polibutenă şi polipentenă, se observă două creşteri bruşte ale pantei la curbele $v - T$ şi două maxime corespunzătoare la curbele $Q^{-1} - T$; la polietena de densitate mare şi la polipropilena izotactică se observă numai o singură creştere bruscă a pantei la curbele $v - T$ şi un singur maxim corespunzător la curbele $Q^{-1} - T$.

Fenomenele observate la temperaturi mai scăzute (în jur de -130°C) sînt atribuite excitării mişcărilor grupelor $-CH_2-$ din catena principală şi din ramificaţii scurte; cele observate la temperaturi mai mari (de la -25 la -10°C) sînt atribuite mişcărilor acelor segmente din catena principală asupra cărora ramificaţiile produc o împiedicare sterică remarcabilă.

Pe baza proprietăţilor mecanico-dinamice polietena de densitate mică poate fi considerată un bloc-copolimer de etenă şi alchene superioare.

06—4—023

Copolimeri alternaţi etenă-cicloheptenă cristalini

Folosind catalizatori de polimerizare care acţionează cu mecanismul anionic coordinat, preparaţi din săruri de vanadiu şi compuşi organici ai aluminiului, s-au putut prepara polimeri înalţi ai etenei cu cicloheptenă.

Cînd se lucrează cu mari presiuni parţiale de cicloalchene, aceşti copolimeri conţin o fracţiune alcătuită dintr-un copolimer alternat în mod regulat, cristalin la cercetare cu raze X şi regulat din punct de vedere steric.

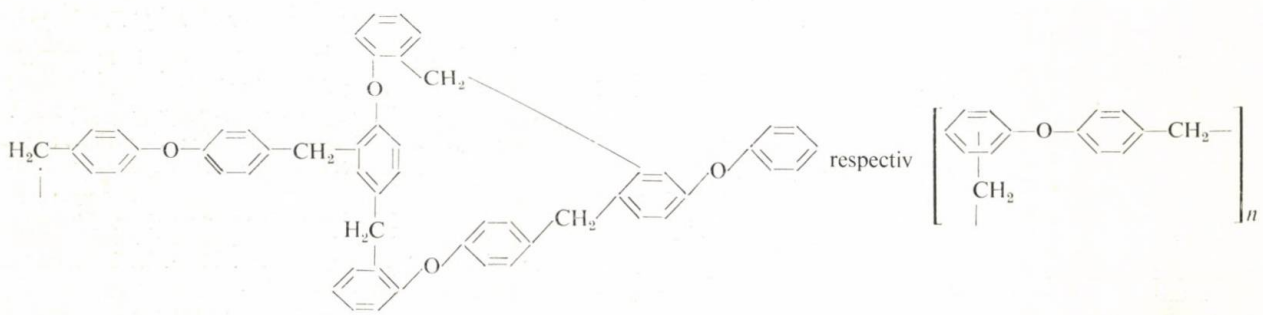
Un examen comparativ între aceşti copolimeri cu copolimerii analogi ai etenei cu *cis*-butena-2 şi cu ciclopentena a permis tragerea concluziei că mecanismul de copolimerizare a cicloalchenelor cu etena este reglat nu numai de împiedicarea sterică care există la atomii de carboniu de la dubla legătură, ci şi de alţi factori depinzînd de stabilitatea relativă a inelelor cicloalchenice în comparaţie cu ciclurile saturate.

06—4—024

Diverse

Răşină termorigidă pe bază de difeniloxid

După o metodă încă nepublicată, s-a obţinut din difeniloxid, prin reticulare cu punţi metilenice, un nou tip de răşină termorigidă. Răşina are următoarea formulă structurală:



Noua răşină a fost propusă pentru vopsele şi lacuri de izolare, care sînt supuse unor temperaturi ridicate, pînă la 250°C, şi sînt rezistente la agenţi chimici.

Dezavantajul pe care-l prezintă este că peliculele formate din răşina difeniloxidică sînt rigide şi la uscarea peliculei se formează produse volatile.

06—6—009

Izotopul de hidrogen cu masă 4

În urma unor experienţe efectuate cu un electrosincroton de 1 100 MeV s-a emis ipoteza existenţei izotopului de hidrogen ^4H. Această ipoteză se bazează pe observarea a 15 000 fotograme referitoare la reacţia de transformare a heliului în tritiu, sub iradiere cu raze γ. În asemenea reacţie, ^4He bombardat cu raze γ eliberează un mezon π^+ şi un neutron, transformîndu-se în radioizotopul natural de hidrogen cu viaţă medie de 12,5 ani.

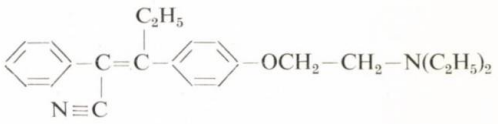
În 96 din fotogramele studiate, frîngerea traiectoriei ar fi o dovadă a existenţei unei reacţii intermediare, după care heliul, în urma emisiei unui mezon, se transformă într-un izotop de hidrogen, cu trei neutroni şi un proton. Din acest nucleu de ^4H s-ar elibera apoi neutronul, ajungîndu-se la nucleul de ^3H. Durata existenţei izotopului ^4H ar fi de 10^{-21} s.

06—6—010

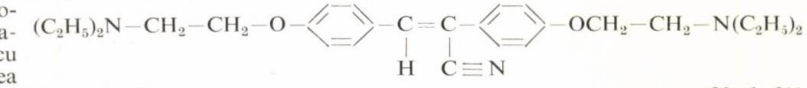
Eterii dialchilaminoalchilici ai oestrogenilor împiedică biosinteza colesterolului în ficat

Spre deosebire de oestrogeni, care micşorează conţinutul de colesterol din sînge, dar favorizează acumularea acestuia în ficat, eterii oestrogenilor nu influenţează concentraţia colesterolului din ficat. Prin experienţe efectuate pe şoareci s-a constatat însă că aceşti eteri blochează transformarea desmosterolului în colesterol.

Deosebit de active s-au dovedit a fi combinaţiile:



şi:



06—6—011

Obţinerea fluorurii de radon

După prepararea tetrafluorurii de xenon s-a reuşit şi obţinerea fluorurii de radon din reacţia fluorului cu radonul. Într-o experienţă tipică, radonul a fost condensat într-un tub de reacţie din nichel, s-a adăugat fluorul la presiunea de 300 mm col. Hg şi s-a încălzit amestecul la 400°C. După răcirea tubului la -78°C, s-a îndepărtat excesul de fluor; fluorura de radon s-a menţinut neschimbată.

De asemenea a fost fluorurat un amestec de xenon şi radon. După efectuarea reacţiei, vasul a fost răcit la -78°C şi excesul de fluor îndepărtat. Pentru separarea fluorurilor, vasul a fost încălzit la 50°C; fluorura de xenon, mai volatilă, a fost prinsă într-un recipient, unde este sublimată în vid la -195°C, pe cînd fluorura de radon a rămas în tubul de reacţie.

06—6—012

Schimbători de anioni din celuloză şi hîrtie

S-a găsit că, impregnînd cu polietilenimină celuloză în pulbere provenită din hîrtie de cromatografie, se obţin schimbători de ioni cu o mare capacitate de schimb, superioară celulozei. Aceasta s-ar atribui în esenţă faptului că prin impregnarea celulozei se poate realiza un conţinut în azot mai mare decît prin substituţie.

Hîrtia cromatografică se introduce timp de 1—2 s într-o soluție de 1—5% polietilenimină, se neutralizează cu acid clorhidric, după care se usucă la aer, se spală cu apă distilată și se usucă bine în curent de aer cald. Hîrtia schimbătoare de ioni este foarte adecvată, între altele, pentru separări de nucleotide și de alți esteri fosforici.

Celuloza impregnată poate fi folosită și pentru cromatografia pe coloană și în strat subțire; separările cromatografice în strat subțire sînt foarte nete.

06—6—013

Obținerea soluțiilor de americiu (IV)

Pînă de curînd nu au fost cunoscute soluții apoase de americiu (IV), întrucît combinațiile de Am (IV) solide disproporționează imediat la dizolvare. Recent s-a realizat stabilizarea americiului (IV) în soluții apoase prin formarea de complecși cu fluoruri. Astfel, $Am(OH)_4$ solid se dizolvă în soluții saturate de fluorură alcalină sau de amoniu fără să disproporționeze. Soluțiile obținute, de culoare roz, conțin, probabil, ionul AmF_8^{4-}.

06—6—014

Obținerea tetrafluorurii de kripton

Tetrafluorura de kripton este cea mai ușoară tetrafluorură de gaz nobil obținută pînă acum și, în același timp, prima combinație de valență a kriptonului. Ea a fost preparată supunînd descărcărilor electrice un amestec de kripton și fluor în raport molar de 1:2, la 10 Torr și −188°C. Randamentul este aproape cantitativ.

Tetrafluorura de kripton formează cristale incolore, care sînt stabile timp de mai multe zile.

06—6—015

Mărci de fabrică și de comerț românești înregistrate internațional la Geneva

Valabil fiecare în majoritatea țărilor aderente la Aranjamentul de la Madrid

MARCA « TABLETA » și litera « T », înregistrată internațional sub nr. 245491.
Titular: întreprinderea industrială de stat « TABLETA », fabrică de medicamente din București.

T
TABLETA

Mărfurile protejate: medicamente și preparate farmaceutice sub formă de comprimate, drajeuri, prafuri (cașete), granule, capsule.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 2106 1961.

MARCA « ROMFEN », înregistrată internațional sub nr. 258682/1962.
Titular: « COLOR », fabrică de lacuri și vopsele, București.

ROMFEN

Mărfurile protejate: rășini.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 4536 1962.

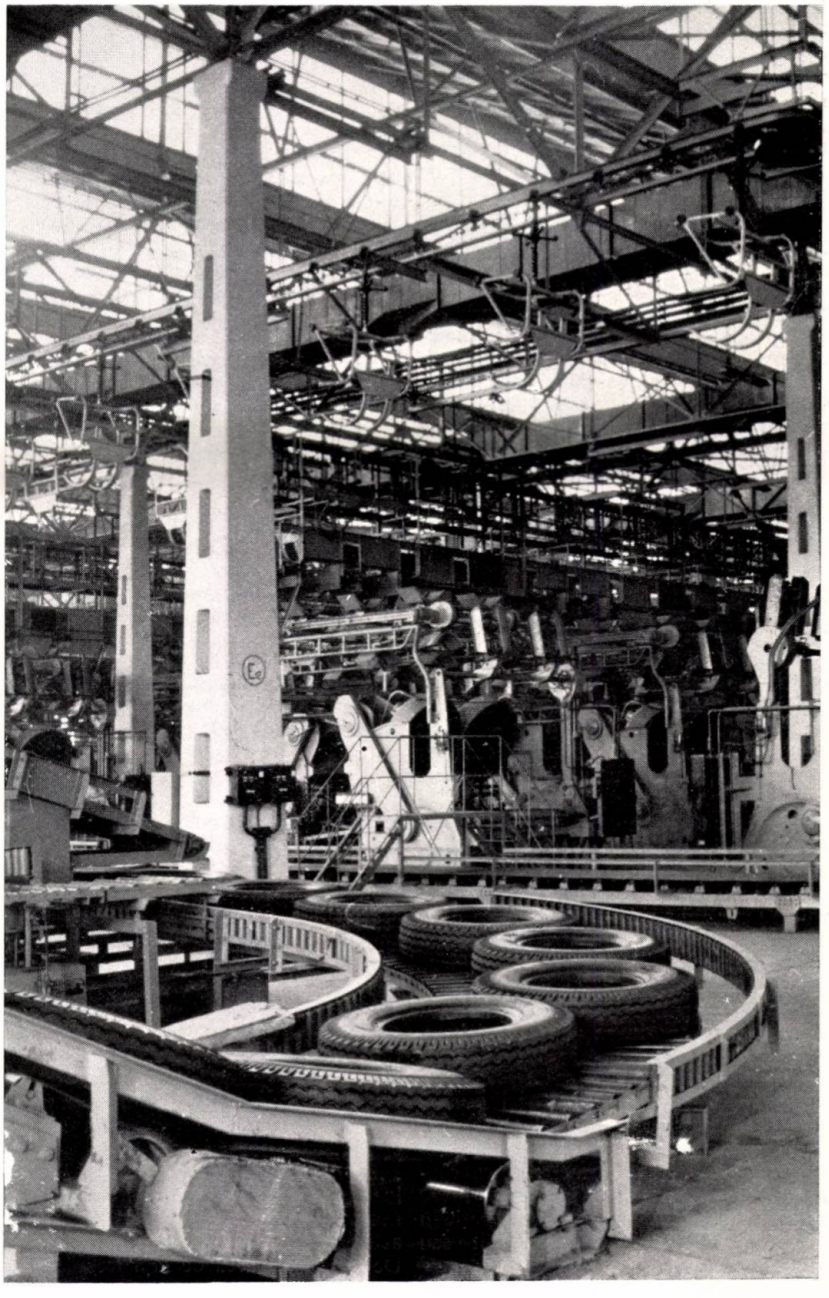
MARCA « NOVOLIN », înregistrată internațional sub nr. 258683/1962.
Titular: « COLOR », fabrică de lacuri și vopsele, București.

NOVOLIN

Mărfurile protejate: emailuri.
Înregistrată în R.P.R. sub nr. 4534/1962.

Materialul a fost furnizat de către Biroul de brevete și invenții pentru străinătate de pe lîngă Camera de Comerț a R.P.R.

Transportorul gravitațional pentru anvelope vulcanizate



Recenzii

V. A. FOCK:

Teoria spaţiului, timpului şi gravitaţiei. Editura I.S.R.S. a Acad. R.P.R., Bucureşti, 1963, p. 764.

Sub îngrijirea Institutului de studii romîno-sovietic al Academiei R.P.R. a apărut recent volumul «Teoria spaţiului, timpului şi gravitaţiei» de V. A. Fock, o lucrare deosebit de importantă pentru specialiştii în acest domeniu din ţara noastră.

În cartea cunoscutului om de ştiinţă sovietic sînt expuse teoria relativităţii (teoria modernă a spaţiului şi timpului) şi teoria gravitaţiei ale lui A. Einstein, potrivit cărora spaţiul şi timpul se recunosc într-o varietate riemanniană V cu patru dimensiuni, cu metrică indefinită, iar între metrică şi gravitaţie se stabileşte o unitate, după care proprietăţile spaţio-temporale ale materiei sînt determinate de distribuţia şi mişcarea ei.

Materialul expus este grupat în şapte capitole: teoria relativităţii; teoria relativităţii sub formă tensorială; analiza tensorială generală; formularea teoriei relativităţii în coordonate arbitrare; bazele teoriei gravitaţiei; legea gravitaţiei şi legile de mişcare; soluţiile aproximative, legile de conservare şi cîteva probleme principiale. În volum sînt cuprinse şi cercetările autorului asupra teoriei gravitaţiei a lui Einstein. Aceste cercetări l-au condus pe V. A. Fock — savant cu renume mondial în domeniul teoriilor einsteiniene — la un nou punct de vedere asupra teoriei gravitaţiei.

A. Einstein a creat teoria modernă a gravitaţiei, numită de el «teoria generală a relativităţii», pornind de la extinderea principiului relativităţii la mişcări oarecare, ca o consecinţă a echivalenţei locale dintre acceleraţie şi gravitaţie (între masa inertă şi masa grea).

După V. A. Fock teoria gravitaţiei nu poate fi considerată drept teorie care generalizează noţiunea de relativitate, deoarece principiul relativităţii ca principiu fizic nu are loc în cazul general al spaţiului lui Einstein, şi deci nu este posibil un «principiu general al relativităţii» în clasa tuturor sistemelor de referinţă. Însă, în clasa sistemelor de coordonate armonice are loc un principiu al relativităţii legat de omogenitatea spaţiului (omogenitate completă, la infinit sau locală).

Relativitatea şi echivalenţa, în măsura restrînsă cu care ele au loc, sînt o consecinţă a unităţii dintre metrică şi gravitaţie, a egalităţii masei inerte cu cea grea. Covarianţa generală a ecuaţiilor nu este legată în nici un fel de principiul fizic al relativităţii.

Deoarece teoria gravitaţiei este teoria cîmpului, iar ecuaţiile diferenţiale ale lui, fără condiţii la limite sau de alt fel, nu-l determină — după V. A. Fock —, este necesară considerarea cîmpului în întreg spaţiul, trecerea de la examinarea locală la examinarea globală, introducerea condiţiilor la limită, studiul proprietăţilor soluţiilor ş.a. În cazul unui sistem izolat de mase se obţine unicitatea soluţiilor în toate problemele examinate (ecuaţiile de mişcare, radiaţie, forma soluţiilor exacte, aproximative şi asimptotice ale ecuaţiilor gravitaţionale etc.) şi a unui sistem de coordonate preferat (sistemul coordonatelor armonice). Existenţa unui sistem privilegiat de coordonate oglindeşte proprietăţi obiective ale spaţiului.

În ultimii ani, noul punct de vedere asupra teoriei relativităţii şi asupra teoriei gravitaţiei, datorită lui V. A. Fock, a început să fie recunoscut de către savanţii din lumea întreagă.

Lucrarea de faţă — traducere din limba rusă după ediţia a doua adăugită — se adresează atît cercetătorilor ştiinţifici şi inginerilor, cît şi studenţilor din ultimul an al facultăţilor de matematică şi fizică.

G. MASTACAN şi AL. CIOCĂNEL:

Studiul cristalelor cu raze X.
Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 310 p.

În condiţiile ţării noastre, extinderea cercetărilor şi analizei cu raze X a cristalelor este foarte actuală, avînd în vedere dezvoltarea deosebită a tuturor ramurilor industriale şi preocuparea permanentă de a aplica metode moderne în tehnologia şi controlul calităţii. De asemenea, lucrările de cercetare, care sînt din ce în ce mai ample, presupun utilizarea cît mai largă a celor mai moderne metode, printre care se situează şi această metodă, care este foarte prodigioasă.

În literatura noastră tehnică lipsea o lucrare consacrată studiului cristalelor cu raze X, acest subiect fiind tratat pînă acum numai în cursurile de specialitate. De aceea, lucrarea de faţă trebuie considerată ca binevenită. Ea dă o imagine asupra însemnătăţii deosebite a aplicării acestei metode în diferite domenii: cercetări geologice, industria extractivă şi de prelucrare a minereurilor, materiale de construcţii, metalurgie, industria materialelor plastice, studiul şi fabricarea semiconductoarelor, cercetări de fizică şi de chimie etc.

Cartea cuprinde două părţi: prima — consacrată cristalografiei, iar a doua — razelor X. Legea constanţei unghiurilor, legea indicilor raţionali — necesară pentru identificarea feţelor poliedrelor pe baza unor notaţii speciale — şi legea zonelor — necesară pentru deducerea teoretică şi practică a tuturor feţelor şi unghiurilor posibile ale poliedrelor — constituie obiectul primei părţi, care ocupă o treime din carte. Elementele de simetrie a cristalelor sînt dezbătute foarte pe larg, sînt expuse clasele de simetrie (axe, plane şi centre de simetrie), sistemele cristaline şi formele simple ale singoniilor.

O a doua treime din carte este consacrată teoriei reţelelor cristaline, expunîndu-se elementele de simetrie la figuri infinite şi, foarte pe larg, reprezentarea grafică a grupelor de puncte, cu indicarea coordonatelor care revin punctelor echivalente din celulele respective, şi sistemul cristalin corespunzător. În continuare este expusă deducerea schematică a grupelor spaţiale, din care se prezintă două cazuri: la singonia monochimică şi la singonia rombică.

Ultima parte a cărţii este consacrată fizicii razelor X şi analizelor cu raze X. Sînt expuse la un nivel superior unele date despre structura atomului — niveluri de energie, pături electronice şi modele atomice — şi despre spectrele de raze X. Proprietăţile razelor X — absorbţia, difuzia şi dispersia — sînt prezentate la acelaşi nivel.

Analizelor cu raze X le este consacrat ultimul capitol din carte, care cuprinde date referitoare la aceste analize. Este descrisă aparatura necesară — tubul de raze X, blocul de alimentare şi comandă şi blocul de înregistrare. Înregistrarea razelor X pe placa fotografică şi măsurarea roentgenogramelor — măsurători geometrice şi fotometrice — sînt redate succint, indicîndu-se aparatele necesare măsurătorilor: negatoscopul, microscopul comparator şi microfotometrul. După ce se expune difracţia razelor X pe reţelele cristaline, sînt trecute în revistă analiza

roentgenostructurală — insistîndu-se asupra spectrografelor —, analiza prin absorbţie şi, în final, analiza structurală a cristalelor prin: metoda Laue (monocristal fix), metoda cristalului turnant şi metoda Debye-Scherrer (pulbere cristalină). În toate cazurile se foloseşte un fascicul monocromatic de raze X. Sînt expuse bazele teoretice ale acestor metode şi, foarte succint, modul de interpretare a roentgenogramelor.

Se poate uşor constata disproporţia existentă în lucrare între latura teoretică şi cea practică, analizelor propriu-zise acordîndu-li-se un spaţiu restrîns. Erau necesare exemplificări şi îndrumări care ar fi fost de un real folos celor interesaţi. Evident că nu se puteau copia în carte «atlasele» special întocmite pentru analize cu raze X, dar se puteau reda, de exemplu, debyegrame ale minereurilor, arătîndu-se modul de interpretare a acestora şi cum se identifică mineralele prezente simultan, cu referire la datele puse la dispoziţie de atlase.

Lucrarea fiind în întregime la un nivel superior este valoroasă şi prezintă interes atît pentru cercetătorii în domeniul fizicii, chimiei şi metalurgiei, cît şi pentru geologii care lucrează cu raze X.

B. N. DOLGOV:

Cataliza în chimia organică.
Traducere din limba rusă, prelucrată de A. Popescu şi I. Pogany. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 470 p.

Lipsa în literatura noastră tehnică a unui tratat consacrat catalizei şi catalizatorilor a fost în mod fericit înlăturată prin apariţia traducerii cărţii lui Dolgov. Necesitatea unei asemenea lucrări s-a făcut mai mult simţită în ultimii ani, cînd o dată cu dezvoltarea impetuoasă a industriei organice indigene cadrele de specialitate trebuiau să se documenteze curent despre problemele legate de cele mai noi realizări tehnice. Totodată, trebuie subliniată importanţa proceselor catalitice, caracterizate prin simplitate şi economicitate, ceea ce explică extinderea crescîndă a catalizei. Este sigur că tehnologiile bazate pe cataliză vor creşte considerabil în viitor, deoarece prin utilizarea catalizatorilor s-au realizat reacţii chimice într-un singur stadiu, ceea ce nu este posibil prin alte metode.

Problema alegerii catalizatorilor pentru anumite reacţii, caracterizaţi printr-o activitate şi specificitate înaltă, a fost şi rămîne una dintre principalele probleme ce se ridică în faţa teoreticienilor şi tehnologilor organicieni, deoarece cunoştinţele actuale nu sînt suficiente pentru a prevedea utilitatea unui oarecare catalizator într-o reacţie dată. Stabilirea catalizatorilor se face încă empiric, încercînd variate condiţii experimentale. Nenumăratele lucrări ştiinţifice elaborate în acest domeniu sînt o dovadă a încercărilor continue ale oamenilor de ştiinţă de a fundamenta teoretic procesele catalitice, pentru explicarea mecanismului cărora s-au emis numeroase teorii fizice, fizico-chimice şi chimice. O teorie unitară nu a putut fi adoptată pînă în prezent, şi teoriile mai importante, deşi au adus fiecare o contribuţie însemnată pentru cunoaşterea procesului de cataliză, nu au putut răspunde tuturor problemelor legate de complexitatea procesului.

Cartea lui Dolgov, care impresionează prin sistematizarea şi expunerea foarte clară a vastului material din domeniul catalizei organice prelucrat de autor, începe cu expunerea unor consideraţii generale asupra catalizei, în care cititorul ia cunoştinţă despre principiile catalizei şi factorii care influenţează cataliza. Prepararea catalizatorilor pe diverse căi, activarea şi otrăvirea lor, precum şi regenerarea lor sînt bine expuse, abordîndu-se multiplele şi foarte variatele aspecte ale acestor probleme. După această iniţiere în domeniul catalizei, autorul expune într-un mod deosebit de explicit teoriile şi mecanismul catalizei, insistînd asupra teoriilor bazate pe adsorbţie, teoriei combinaţiilor intermediare, teoriilor electronice şi teoriei reacţiilor înlănţuite. Meritul deosebit al lui Dolgov este acela de a expune toate aceste teorii într-o formă clară, arătînd contribuţia fiecăreia, rolul său şi obiecţiile ce i se aduc. Modul critic de prezentare este foarte indicat, deoarece documentează complet pe cititor în aspectele teoretice ale catalizei. Autorul acordînd acestei laturi teoretice numai a patra parte din volumul lucrării a procedat just, deoarece acordă cea mai mare importanţă proceselor catalitice aplicate în tehnica industrială şi cea de laborator. În felul acesta, cititorul nu este indus în eroare prin reţinerea sa asupra problemelor teoretice, care nu sînt încă rezolvate în întregime, ci asupra aspectului aplicativ al catalizei, ceea ce dă cărţii şi o importanţă practică.

Pentru fiecare domeniu de aplicare a catalizei este prezentată partea teoretică asupra modului de desfăşurare a reacţiilor respective (a mecanismului reacţiilor ce au loc), arătîndu-se ipotezele propuse de diverşi cercetători şi mecanismele care duc la obţinerea produşilor finali. Trebuind să abordeze foarte multe domenii din chimia organică, pentru a expune rolul catalizei în aceste cazuri, autorul face numai o trecere în revistă, în care sînt cuprinse părţile esenţiale ale lucrărilor mai importante consacrate acestor probleme. Pentru documentare generală, acest mod de prezentare este indicat, dar nu are profunzime. Autorul, desigur, nu şi-a propus să asigure cititorului o informare completă în legătură cu realizările din fiecare domeniu în care se aplică cataliza, ceea ce ar fi dus la un volum foarte mare al lucrării. Autorul a elaborat şi completat cursul de cataliză ţinut studenţilor săi, şi, ca atare, rolul cărţii rămîne acela de informare generală. De aceea nu trebuie privită greşit prezentarea oarecum succintă a unor procese deosebit de importante (de exemplu «Polimerizarea şi copolimerizarea»), unde se indică toate datele esenţiale asupra proceselor ce au loc. Acestea nu pot servi însă decît ca îndreptar pentru anumite lucrări de cercetare sau aplicare industrială, în nici un caz nu pot fi o indicaţie documentară directă pentru alcătuirea unor procedee tehnologice.

Dolgov expune în cartea sa următoarele procese catalitice din chimia organică: oxidarea incompletă, oxidarea distructivă şi autooxidarea; dehidrogenarea (hidrocarburilor, compuşilor oxigenaţi şi a celor cu azot); cracarea; hidrogenarea şi reducerea; deshidratarea intramoleculară şi intermoleculară (homocondensarea, heterocondensarea şi policondensarea); hidratarea şi hidroliza; izomerizarea hidrocarburilor; polimerizarea, copolimerizarea şi telomerizarea; alchilarea şi arilarea; sinteze de hidrocarburi şi compuşi oxigenaţi; halogenarea.

Traducerea acestei lucrări de nivel superior, necesară inginerilor tehnologi din industria organică şi cercetătorilor din acest domeniu şi din domeniile apropiate, este binevenită.

V. ARMEANU şi Gh. VLĂNŢOIU:

Chimie analitică, vol. II.
Editura de stat didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, 283 p.

În volumul II al Chimiei analitice, autorii expun metodele de analiză a produselor industriale de pe piaţa internă, abordînd o diversitate neobişnuită de domenii, de la produse metalurgice şi ale industriei chimice de bază pînă la articole cosmetice şi produse alimentare. Este evident că nu se pot aborda toate problemele analitice legate de controlul calităţii atîtor produse diferite într-un volum de proporţiile celui editat. Din această cauză, autorii au căutat să redea unele determinări esenţiale sau principiale la fiecare clasă de produse, insistînd mai puţin sau de loc asupra altora. De aici rezultă meritul cărţii, de a pune la dispoziţia celor interesaţi — într-un singur manual — metode de control al unor mărfuri foarte diferite, precum şi unele lipsuri şi neclarităţi care impun consultarea altor manuale de specialitate.

Prima parte a cărţii este consacrată unor probleme generale ale controlului analitic al mărfurilor. Sînt date indicaţii multiple asupra recoltării probelor din produse solide şi lichide, arătîndu-se cum trebuie procedat în cazuri speciale ivite în practică, fiind expuse mai sumar condiţiile de lucru în cazul produselor gazoase. De asemenea, pregătirea probelor solide pentru analiză este bine expusă, insistîndu-se asupra cazului recoltării de probe din produse metalice.

Metodele de purificare a substanţelor sînt expuse în continuare, dîndu-se numai indicaţii esenţiale. Se arată purificarea prin recristalizare, sublimare, distilare etc.

Printre operaţiile analitice de ordin general, autorii expun modul de lucru pentru determinarea umidităţii, a cenuşii, a substanţelor insolubile în acizi etc., precum şi determinări de constante fizice, dintre care unele însă prea sumar redate (de exemplu viscozitatea).

Această primă parte a cărţii cuprinde şi un capitol consacrat analizei cantitative organice, care se referă atît la analiza elementară cît şi la cea funcţională. Unele metode de lucru sînt bine expuse, încît pot fi aplicate direct în practică, altele însă sînt expuse mult prea succint (de exemplu metoda van Slyke).

Partea a doua a cărţii cuprinde metode analitice ale produselor chimice anorganice şi metalurgice, produse ale industriei de vopsele şi coloranţi, ale industriei de celuloză şi textilă, cosmetice şi de pielărie. Autorii au procedat just arătînd la începutul fiecărui capitol dezvoltarea respec-

tivei ramuri industriale la noi în țară și calitățile de produse standardizate. Metodele analitice pentru fiecare produs (sau categorie de produse) sînt expuse fie complet — încît pot fi aplicate direct în laborator —, fie atît de succint în unele cazuri încît se produc confuzii. De exemplu, la determinările cantitative ale îngrășămintelor se indică numai că « metodele folosite sînt similare cu cele studiate la analiza sărurilor ». Dar între metodele analitice ale sărurilor nu este arătată măcar analiza unui fosfat alcalin sau a unei sări de amoniu tehnice (este expusă analiza soluțiilor apoase de amoniac și a carbonatului de amoniu în scopuri alimentare, foarte sumar). Aceeași neclaritate apare și atunci cînd se indică numai că « determinarea conținutului de izomer gama a hexaclorciclohexanului se face separat » sau cînd pentru analiza săpunurilor, reziduului insolubil în apă se arată că li se « poate face analiza completă prin metodele indicate », deși aceste metode nu sînt nicăieri indicate în lucrare (analiza talcului, nisipului și caolinului etc.).

Pentru analiza produselor metalice și pentru unele produse chimice indicarea STAS-ului în care sînt precizate normele de control este binevenită și ajută pentru completarea unor determinări analitice. Sînt menționate principial și metodele analizei defectoscopice (metode magnetice, ultrasonice, cu raze X).

Aceeași notă generală se remarcă și la alte domenii de produse: în timp ce metodele pentru controlul vopselelor sînt bine expuse, cu multe referiri la standarde, analiza produselor de celuloză și hîrtie este prezentată cu totul insuficient, ajungînd ca la unele produse cosmetice nici să nu fie expuse (de exemplu la roșu de buze, deși acestui produs îi este consacrat un subcapitol).

Ultima parte a cărții se referă la controlul analitic al produselor alimentare. Aici datele analitice sînt mai complete decît în capitolele precedente, iar trimiterile la metode analitice deja expuse sînt juste. Este expusă analiza zahărului și a produselor zaharoase, a grăsimilor și a brînzeturilor, a alcoolului și a băuturilor alcoolice etc.

Trebuie remarcată și prezența unor scăpări ale editurii, deoarece apar unele repetări de titluri (de exemplu analiza parfumului se repetă în titlul subcapitolelor D și F din capitolul IX) sau unele neclarități ale textelor figurilor (de exemplu fig. 24).

Cartea prezintă interes pentru merceologi, precum și pentru laboratoarele de control al mărfurilor.

A. L. WADDAMS:

Chemicals from petroleum (Chimicale din petrol).

Editura John Murray, London, 1962, p. 168.

Cartea cuprinde o analiză a diverselor substanțe chimice care se obțin din petrol. După prezentarea compoziției diverselor fracțiuni de petrol care se obțin prin distilare primară, se redă modul de separare a acestor componenți. Sînt prezentate într-o formă schematică, foarte clară, principalele procese din industria petrochimică, și anume: absorbția, adsorbția, cracarea, extracția cu solvenți, reformarea, alchilarea, cristalizarea, izomerizarea și polimerizarea. Se expune obținerea acetilenei din gazele naturale și a derivaților ei, a diverșilor derivați ai metanului, etanului, propanului și butanului. Fiecare capitol este însoțit de scheme de fabricație și de fotografii ale instalațiilor mari din Anglia și S.U.A. Se dau indicații și date economice asupra producției și consumului principalelor chimicale, ca acetilena, etilena, propilena etc., în diverse țări.

După ce se tratează atît obținerea produșilor aromatici din petrol cît și a compușilor ciclici, se analizează obținerea și caracteristicile negrului de fum.

În încheiere, lucrarea prezintă aspectul economic al influenței diverselor chimicale din petrol asupra celor mai diferite ramuri industriale, urmate de statistici ale producției lor.

Scrisă într-un stil curgător și clar, lucrarea se adresează tuturor inginerilor și chimiștilor, redînd un aspect complet și concis asupra unui sector atît de important al industriei chimice.

I. DRIMUȘ, A. SPILIADIS, R. STOICA:

Procese fundamentale în industria organică de sinteză.

Bucureşti, Editura tehnică, 1962, 360 p.

Cartea conține descrierea unor procese chimice fundamentale din industria organică de sinteză, utilizate la transformarea produselor petroliere și cocso-chimice într-o serie de intermediari de bază necesari în diferite ramuri ale acestei industrii. La elaborarea lucrării, autorii au considerat că este mai util să sistematizeze materialul nu în funcție de materia primă sau de produsele obținute, ci ținînd seamă de procesele chimice fundamentale care au loc, fiecare dintre aceste procese constituind obiectul unui capitol. Astfel, se tratează: halogenarea (cap. I), sulfoclorurarea (cap. II), nitrarea (cap. III), sulfonarea (cap. IV), acilarea (cap. V) și alchilarea (cap. VI).

Fiecare capitol începe cu o scurtă introducere în care se definește operația respectivă și se face o serie de considerații privind importanța procesului. În continuare, autorii se ocupă de agenții utilizați în diferitele procese și expun tipurile de reacții care au loc, termodinamica acestor reacții, mecanismul și cinetica lor. O atenție deosebită se acordă aparaturii utilizate, la care, datorită acțiunii corosive a agenților respectivi, se ridică probleme importante în legătură cu folosirea celor mai adecvate materiale de construcție. În cadrul fiecărui proces, aceste probleme sînt tratate mai mult sau mai puțin dezvoltat, în funcție de tipurile și diversitatea agenților utilizați și ținînd seamă de metodele practicate. În continuare, autorii trec la practica propriu-zisă a fiecăruia dintre cele șase procese expuse, descriind fabricarea, prin diferite procedee, a unor intermediari de bază utilizați în industria organică. De asemenea, în capitolul II (sulfoclorurarea) și capitolul IV (sulfonarea) se tratează în paragrafe separate probleme de control analitic.

Capitolele sînt însoțite de un bogat material bibliografic, care permite aprofundarea procesului respectiv.

Numeroasele scheme tehnologice ale proceselor de fabricație, care însoțesc textul, sînt foarte clare și foarte îngrijit redactate. Relevăm ca deosebit de utilă tabela cu simboluri unitare, dată la începutul cărții, pentru a ușura descifrarea schemelor prezentate.

Totodată considerăm binevenită anexa cu prescurtările și notațiile utilizate în cadrul lucrării, anexă care cuprinde și o serie de definiții pentru conversie, randament, viteză de volum, producție specifică etc.

Întregul material elaborat este bine sistematizat și expus într-o formă clară, astfel încît poate fi urmărit și însușit cu multă ușurință.

Subliniem ca un merit al Editurii tehnice lipsa eratei la sfîrșitul cărții.

Lucrarea se adresează inginerilor din industria de sinteză organică, cercetătorilor și proiectanților care lucrează în astfel de probleme, precum și studenților facultăților de chimie.

A. V. TOPCIEV, S. V. ZAVGORADNII, V. G. KRIUCIKOVA:

Reacția de alchilare a compușilor organici cu alchene.

Editura Acad. de Științe a U.R.S.S. Moscova, 1962, 360 p.

Printre numeroasele procese de sinteza organică un loc important îl ocupă reacția de alchilare. Pe baza acestei reacții, în prezent se realizează producția combustibililor pentru motoare, a materiilor prime pentru producția cauciucurilor sintetice, a rășinilor pentru fabricarea fibrelor sintetice, a detergenților, a diverselor materiale plastice, lacuri, dizolvanți etc.

Autorii au studiat în decurs de mai mulți ani reacția de alchilare a acizilor carboxilici, a hidrocarburilor aromatice, a fenolilor și a derivaților lor cu alchene. Cercetările s-au efectuat în prezență de catalizatori pe bază de fluorură de bor, care, după cum se știe, a devenit, în ultimii zece ani, unul dintre catalizatorii cei mai răspîndiți în chimia organică și care s-a dovedit a fi deosebit de eficace în procesele de alchilare. Aceste cercetări formează de fapt baza acestei monografii ce cuprinde cinci capitole.

Capitolul I tratează despre alchilarea acizilor carboxilici cu alchene. Aici se descriu reacțiile de alchilare a acizilor grași mono- și dicarboxilici, a acizilor aromatici, folosind diverși agenți de alchilare, ca: butenă-2, izobutenă, pentenă-2, hexen-2, ciclohexenă, stiren etc.

Alchilarea hidrocarburilor aromatice este tratată în capitolul următor. Se prezintă date privind reacția de alchilare a benzenului și derivaților săi, precum și a hidrocarburilor aromatice policiclice cu alchene, în prezență de BF_3, $AlCl_2 . H_2PO_4$, $AlCl_2 . HSO_4$ și $AlCl_3$.

Capitolul III se ocupă de alchilarea fenolilor și a eterilor lor alchilici cu alchene în prezență de BF_3.

Alchilarea derivaților halogenați ai fenolului și anisolului cu alchene, în prezență de BF_3, este tratată în capitolul IV.

Deoarece alchilbenzenii și unii dintre derivații lor se folosesc în prezent pe scară largă ca materii prime pentru

diferite sinteze trecînd prin hidroperoxizi, în monografie a fost inclus un capitol special — ultimul — intitulat «Autooxidarea hidrocarburilor alchilaromatice».

Monografia are la sfîrşitul fiecărui capitol o literatură bogată, printre care se observă un foarte mare număr de brevete.

În cuprinsul monografiei, la diversele subcapitole sînt date numeroase tabele (141) cu date privind condiţiile de reacţie, constante fizico-chimice etc.

Monografia prezintă un interes deosebit pentru specialiştii ce lucrează în domeniul sintezei organice, precum şi pentru studenţii cursurilor superioare de la facultăţile de specialitate.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE:

Studii şi cercetări de chimie, nr. 2, 1962.

Reluînd studiile asupra fenomenului de histerezis al conductibilităţii electrice la gelificarea şi revenirea în sol a soluţiilor de săpun, E. Angelescu şi O. Hönen comunică date cu privire la fenomenele de histerezis constatate conductometric şi cu ajutorul turbidităţii.

P. Spacu şi colaboratorii stabilesc condiţiile determinărilor gravimetrice, volumetrice şi potenţiometrice ale molibdenului în prezenţa wolframului, folosind pe de o parte proprietatea oxichinolinei de a precipita aceste elemente, iar pe de altă parte posibilitatea de oxidare a 8-oxichinolinei din compuşii respectivi cu soluţie de bromat-bromură sau de cloramină T.

Tot P. Spacu şi colaboratorii sintetizează o serie de compuşi ai ytriului, lantanului şi ceriului cu acizi organici. Diferenţele de solubilitate a compuşilor de ytriu, lantan şi ceriu cu un acelaşi acid fiind prea puţin marcate, nu s-a putut realiza o metodă de separare prin precipitare sau cristalizare fracţionată.

În ceea ce priveşte comportarea acestor produşi faţă de diverşi agenţi de complexare, s-a constatat că clormandelaţii se pretează la realizarea unei metode de separare prin precipitare în mediul complexant.

Ocupîndu-se de determinarea cantităţilor mici de antimoniu în sulfurile polimetalice şi în soluri, F. Popea şi C. Juraşcu recomandă pentru sulfurile polimetalice cu un conţinut preponderent de Pb, Cu, Fe, Co, Ni topirea cu $K_2S_2O_7$ şi extracţia în HCl, *M*.

Pe baza teoriei grupurilor, D. Negoiu calculează scindarea termenilor în cîmpul de simetrie C_{2V}, corespunzător structurii unor ioni complecşi cu numărul de coordinaţie şapte.

Al. Braniski şi T. D. Ionescu semnează comunicarea «Cimenturi puzzolanice de bariu».

În ciclul «Studii asupra echilibrului schimbului ionic în prezenţa solvenţilor organici», C. Grigorescu-Sabău şi Şt. Spiridon comunică nota II: «Influenţa solvenţilor organici asupra constantei de distribuţie a scandiului».

Studiind activitatea catalitică a ionilor Cu^+, Zn^{2+}, Cd^{2+} pe suport de răşină fenolformaldehidică, M. Fiţi şi colaboratorii publică concluzii asupra posibilităţilor de aplicare a schimbătorilor de ioni în reacţia catalitică de hidratare a acetilenei.

Gh. Hagymas şi colaboratorii se ocupă de cercetarea mecanismului de formare a depunerilor pulverulente de cobalt pe cale electrochimică şi stabilesc condiţiile de lucru pentru obţinerea lor.

În studiul «Contribuţii la aprecierea calităţii de filtrare a diatomitelor romîneşti», C. Focşa prezintă metodele de analiză fizico-chimică a diatomitelor romîneşti, cu scopul de a controla calitatea lor de filtrare pentru industria berii.

T. Năşcuţiu prezintă posibilitatea de dozare cantitativă a substanţelor anorganice separate pe hîrtie cromatografică şi iradiate cu neutroni termici în reactorul nuclear. Rezultatele obţinute au permis dozarea reniului separat de molibden şi wolfram, precum şi a telurului separat dintr-un amestec de bioxid de seleniu şi telur.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE, FILIALA IAŞI:

Studii şi cercetări ştiinţifice, Chimie — fascicolul 1, 1962.

În numărul 1, 1962, M. Poni şi colaboratorii comunică date experimentale asupra constituţiei şi naturii legăturii halogen/halogen din complecşii JX_3 (X = Cl, Br) cu baze organice. Sînt studiate soluţiile apoase ale complexului $(J.Py)Cl_3$ (Py = piridină).

S. Fişel şi colaboratorii cercetează migrarea cromatografică pe hîrtie a Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} şi Tl^{3+} în sisteme de dizolvanţi care conţin alcooli—HCl 4*n*, pentanol—acid clorhidric de diverse concentraţii, fenoli—alcooli—HCl concentrat, pentanol—acid clorhidric—complexanţi, benzen—acid clorhidric şi benzen—acid clorhidric—rodamină B. Sînt prezentate concluziile lucrării.

Combinatul chimic Victoria — Secţia distilare metanol.

Reluînd cercetările în domeniul sărurilor simple şi complexe ale acidului β-oxinaftoic, E. Bogdan şi A. Bold prezintă concluziile la studiul acestor săruri.

Ocupîndu-se de influenţa unor antibiotice asupra migrării cromatografice şi electrocromatografice a unor cationi, W. M. Unterman şi Th. Mironescu au pus în evidenţă efectul complexant al polimixinei, neomicinei, viomicinei,eritromicinei-bază,eritromicinei lactobionat şi al acidului lactobionic asupra Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, UO_2^{2+}. Complecşii formaţi se comportă ca nişte cationi.

În ceea ce priveşte nistatina, solubilitatea acesteia fiind limitată, nu s-a observat o acţiune complexantă asupra cationilor studiaţi.

În ciclul « Cationiţi novolac-sulfonici », M. Dima şi colaboratorii comunică nota II « Consideraţii asupra unităţilor structurale ale cationiţilor novolac-sulfonici ». Autorii stabilesc tipul şi numărul unităţilor structurale, relaţiile matematice de calcul al numărului de unităţi structurale, variaţia numărului de unităţi în funcţie de condiţiile sintezei.

Ocupîndu-se de valorificarea soluţiilor bisulfitice reziduale de la fabricarea celulozei pe răşini schimbătoare de ioni, I. Petrariu şi colaboratorii analizează cationiţii lignin-carboxisulfonici.

V. Ababi şi D. Afusoaie semnează comunicarea « Distribuţia geochimică a Mn, Cu şi Co în cîteva soluri intrazonale şi azonale din Moldova ».

I. Matei şi colaboratorii cercetează dependenţa dintre structura şi proprietăţile fizico-mecanice ale unui cauciuc poliuretanic preparat prin adiţie de poliesteri la 4,4′-diizocianat de dibenzil. Indicii fizico-mecanici prezentaţi arată că materialul corespunde unui bun vulcanizat.

În cadrul studiului privind reactivitatea grupei metil în heterocicli, L. Mândăşescu şi colaboratorii analizează trimetilcianinele derivate din 2-metilbenzodiazine.

Folosind *D*-glucoza marcată cu ^{14}C ca trasor în procesul de biosinteză a plantelor normale la care s-au produs tumori Crown-Gall, A. Cernătescu-Asandei şi Cr. Simionescu analizează procesul de lignificare în tumorile respective.

Revista mai publică recenzii, precum şi un articol omagial cu prilejul împlinirii a 60 de ani de la naşterea academicianului I. G. Murgulescu.

Radiaţiile radioactive în chimia macromoleculelor.

Biblioteca Analelor romîno - sovietice. Seria tehnică, nr. 7—8, Bucureşti, 1962, 313 p.

Studiind diversele aspecte ale folosirii radiaţiilor radioactive în chimia macromoleculelor, Gh. Furnică analizează succesiv următoarele probleme: proprietăţile caracteristice macromoleculelor, teoria reticulării şi reticularea polimerilor prin radiaţii nucleare, modificarea stării cristaline a macromoleculelor sub influenţa radiaţiilor, modificările chimice în macromoleculele iradiate, teoria degradării polimerilor şi degradarea prin radiaţii, protecţia macromoleculelor, macromoleculele sintetice supuse acţiunii radiaţiilor, acţiunea radiaţiilor asupra macromoleculelor naturale, polimerizarea şi copolimerizarea cu ajutorul radiaţiilor, calculul cîmpului de iradiere a surselor pentru polimerizări industriale.

S. S. Medvedev şi colaboratorii prezintă date privind polimerizarea etilenei sub acţiunea radiaţiilor γ în stadiu de laborator. Polimerizarea s-a făcut atît asupra etilenei aflate sub formă de soluţie în diverşi solvenţi organici cît şi în fază gazoasă.

Studiind radicalii formaţi la iradierea polietilenei cu electroni rapizi, A. T. Koniţki şi colaboratorii publică rezultatele obţinute prin metoda rezonanţei electronice paramagnetice.

Problemele legate de reacţiile radicalilor liberi ce se formează în politetrafluoretilena iradiată fac obiectul comunicărilor semnate de I. D. Tvetkov şi colaboratorii. Autorii prezintă într-un prim articol aplicarea metodei de rezonanţă electronică paramagnetică la studiul transformărilor radicalilor şi determinarea coeficientului de difuzie a oxigenului în politetrafluoretilenă.

Tot I. D. Tvetkov determină constantele de viteză ale reacţiilor radicalilor liberi ce se formează în politetrafluoretilena iradiată.

În ciclul de comunicări privind studiul reacţiilor radicalilor liberi ce se formează în politetrafluoretilena iradiată, I. D. Tvetkov şi colaboratorii prezintă date asupra reacţiilor de recombinare a radicalilor fluoralchilici şi peroxidici.

Analizînd mecanismul de polimerizare sub acţiunea radiaţiilor, A. P. Seiken şi colaboratorii publică rezultatele obţinute la polimerizarea carbocationică a izobutilenei, stirenului şi metilmetacrilatului sub acţiunea radiaţiilor γ.

N. A. Slovohotova şi colaboratorii semnează articolul: « Acţiunea electronilor rapizi asupra structurii polistirenului ».

Tot în acelaşi număr al seriei tehnice din Biblioteca Analelor romîno-sovietice mai sînt publicate studii asupra acţiunii radiaţiei ionizante a unui flux de electroni accelerat asupra unor răşini cationice.

N. A. Slovohotova prezintă rezultate privind acţiunea electronilor rapizi asupra structurii polietilentereftalatului.

Apoi mai sînt prezentate studii referitoare la: acţiunea radiaţiilor γ asupra structurii fibrelor de celuloză; polimerizarea fenilacetilenei prin radiaţii şi grefarea radiativă a polivinilpirolidonei pe seminţe de grîu.

USPEHI HIMII

32, nr. 1 şi 2, 1963

În articolul intitulat « **Mecanismul de hidroliză a sulfoclorurilor aromatice şi a alchil- şi arilsulfonaţilor** », R. V. Vizghert prezintă în mod sistematic şi aprofundat datele existente în literatură asupra hidrolizei sulfoclorurilor aromatice şi a aril- şi alchilsulfonaţilor. Se compară particularităţile reacţiilor care au loc cu participarea grupei sulfonice şi carbonilice. Se discută influenţa catalizatorului, a efectelor polare ale substituenţilor, a solvenţilor şi a factorilor eterici asupra hidrolizei acestor combinaţii, precum şi corelaţia constantelor vitezei de hidroliză alcalină a esterilor acizilor sulfonici aromatici în funcţie de structura lor.

În literatura de specialitate este insuficient studiată problema reacţiilor radicalice, care au loc în cursul proceselor de electroliză a compuşilor organici în soluţii apoase sau neapoase de electroliţi. În articolul « **Reacţiile radicalilor liberi la electroliza compuşilor organici** », A. P. Tomilov şi M. Ia. Fioşin examinează reacţiile electrochimice ale compuşilor organici care au loc cu participarea radicalilor liberi. Se discută metodele de identificare a radicalilor liberi în aceste reacţii, clasificarea reacţiilor electrochimice, care duc la apariţia radicalilor liberi, reacţiile radicalilor liberi şi particularităţile comportării acestora în reacţiile electrochimice, care îi generează.

Articolul monografic intitulat « **Realizări în chimia diazoderivaţilor aromatici** », de B. I. Belov şi V. V. Kozlov, expune principalele direcţii ale dezvoltării chimiei diazoderivaţilor în ultimii cinci ani, şi anume realizările în practica diazotării, stadiul cercetărilor asupra cineticii şi mecanismului reacţiei de diazotare, precum şi asupra transformărilor diazoderivaţilor (acţiunea reducătorilor, înlocuirea grupei diazo cu alţi substituenţi şi cu grupe carbonilice, formarea compuşilor elemento-organici prin descompunerea sărurilor de diazoniu).

S. B. Savin, în articolul intitulat « **Progrese în utilizarea reactivilor grupei arsenazo-toron în chimia analitică** », prezintă o trecere în revistă a domeniilor de utilizare şi a proprietăţilor principale ale reactivilor arsenazo şi toron. Se indică criteriile de asigurare a selectivităţii acestora şi se face o serie de consideraţii asupra naturii reacţiilor de culoare.

Se descriu în mod succint metodele de dozare a unei serii de elemente (Th, U, Zr, Pu, Np, Am, Pa, Sc, Be, Al, In, V, Nb, Ta, Ti, Li, Sr, Ba, Bi, F, sulfaţi, lantanide) cu ajutorul acestor reactivi.

KOLLOIDNÎI JURNAL

25, nr. 1, 1963

În ultimii ani se acordă o deosebită atenţie studiului zeoliţilor sintetici, larg utilizaţi în industrie în calitate de site moleculare. În lucrarea intitulă « **Studiul structurii, al proprietăţilor de adsorbţie şi de schimb ionic al zeoliţilor sintetici** », S. A. Levina, L. N. Malaşevici, L. P. Şimiskaia, M. V. Zareţki şi N. F. Ermolenko prezintă metodele de preparare a acestor zeoliţi (alumino-silicageli), caracteristicile cristaline determinate cu ajutorul analizei roentgenostructurale, precum şi capacitatea de adsorbţie a alcoolului metilic şi a apei de către aceşti zeoliţi. Unul dintre zeoliţii studiaţi (zeolit 12), prezentînd o selectivitate mare pentru cationul potasiu, poate fi utilizat cu succes la separarea acestuia din amestecurile cu alţi cationi.

În lucrarea intitulată « **Influența alcoolilor alifatici asupra vitezei de polimerizare a stirenului în emulsie** », G. F. Staroj și A. I. Jurjenko au studiat în mod detaliat acțiunea alcoolilor alifatici (de la alcool metilic la cetilic) asupra vitezei de polimerizare a stirenului în emulsie și a greutăților moleculare ale alcoolilor obținuți. Experiențele s-au efectuat într-un dilatometru închis cu agitator magnetic (la 20 $\pm 0{,}1°C$), la un raport al fazei hidrocarbonate față de faza apoasă de 1 : 9, utilizînd ca emulgatori sărurile acizilor stearic și oleic și ca inițiator — persulfatul de potasiu.

S-a constatat că cantități mici de alcooli favorizează creșterea vitezei de polimerizare și a greutății moleculare a polistirenului datorită unei capacități de solubilizare mărite și creșterii suprafețelor miceliilor mixte.

În lucrarea « **Obținerea și stabilizarea organosolurilor unor metale** », T. A. Șerai și M. A. Lunina descriu metoda de electropulverizare pentru obținerea unor soluri stabile de Al și Zn în benzen și toluen (utilizînd drept stabilizatori săpun de aluminiu, ulei de in și ulei de vaselină). S-a studiat de asemenea stabilitatea acestor soluri în timp și la centrifugare și s-a emis o ipoteză asupra mecanismului de stabilizare a organosolurilor metalice de către săpunuri.

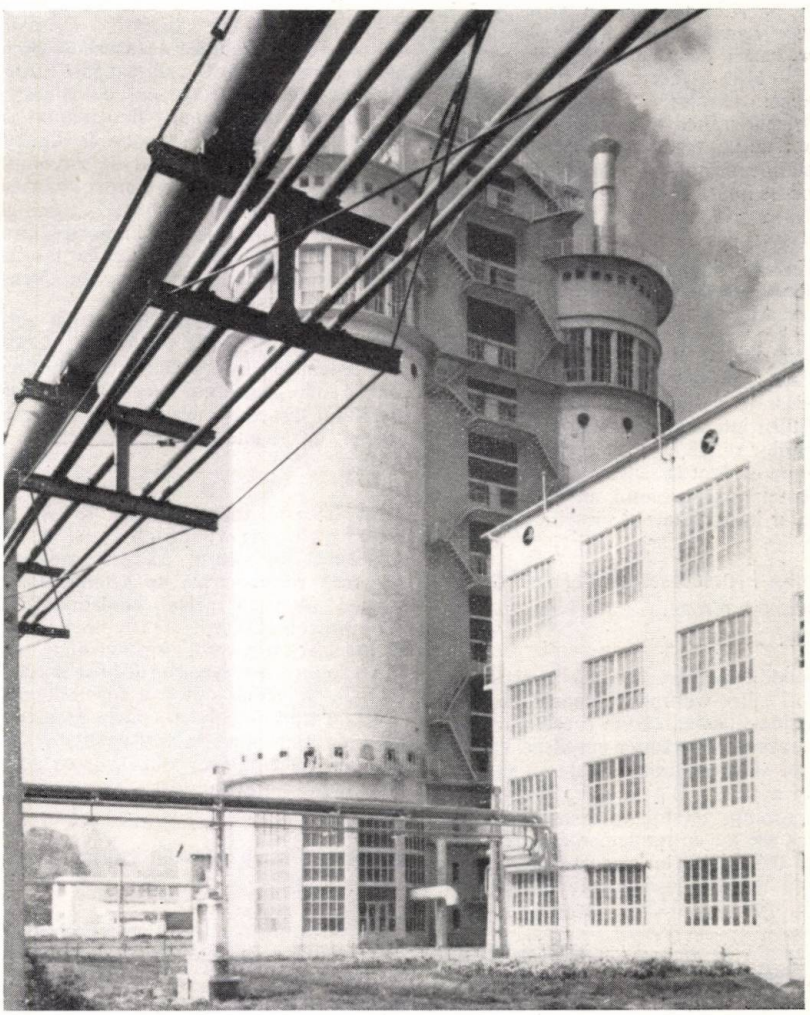
hidrice, cu coeficienți de repartiție apreciabili.

Structura polimerilor piperilenei, obținuți cu ajutorul catalizatorilor complecși de tip Ziegler-Natta, a fost cercetată de A. I. Iakubcik și V. K. Smirnova în lucrarea « **Studiul structurii polimerilor piperilenei, obținuți cu ajutorul catalizatorilor complecși** ». Cercetările efectuate au arătat că macromoleculele polimerilor piperilenei obținuți cu Al $(izo\text{-}Bu)_2Cl$ + $CoCl_2$ (complex cu C_2H_5OH) și Al $(izoBu)_3$ + $TiCl_4$ conțin porțiuni 1,2; 1,4—1,4; 1,4—4,1 și 4,1—1,4. Studiile structurale s-au efectuat prin metoda ozonolizei și determinării acidului acetic și a acetaldehidei în produșii de ozonoliză.

După cum se știe, pentru stabilizarea policlorurii de vinil se utilizează compuși epoxidați cu ciclu triatomic și — mai recent — derivați ai acidului alchilfosfinic, conținînd în molecula lor legătura fosfor—carbon. Z. V. Popova, D. M. Ianovski, P. A. Kirpicinikov, A. S. Kapustina și V. M. Davîdova au studiat în lucrarea « **Stabilizarea policlorurii de vinil cu esteri ai acidului alchilfosfinic** » acțiunea stabilizantă a esterilor acidului 1,2-epoxi-2-propilfosfinic, care conțin în moleculă atît o grupă epoxidică, cît și o legătură fosfor-carbon. S-a constatat că esterii amilic, izoamilic, hexilic, octilic și fenilic ai acidului 1,2-epoxi-2-propilfosfinic sînt inhibitori ai descompunerii termice a PCV. Activitatea esterilor crește cu ridicarea temperaturii. Inhibitorii cei mai eficace sînt esterii alifatici cu radicali de structură normală.

În lucrarea intitulată, « **Obținerea *p*-xilenului la aromatizarea furanului** », A. S. Zanina, S. I. Șerghina și I. L. Kotliarevski prezintă rezultatele studiului aromatizării 2, 2, 5, 5-tetrametiltetrahidrofuranului și a 2, 2, 5, 5-tetrametildihidrofuranului în prezența catalizatorilor aluminocromici, precum și schema cea mai rațională de sinteză a *p*-xilenului din acetonă și acetilenă. Utili-

Aspect de la Combinatul chimic — Făgăraș.



JURNAL PRIKLADNOI HIMII
36, nr. 1, 1963

Scopul lucrării « **Studiul metodei amoniacale de purificare a gazelor de oxizi de azot în concentrație redusă** », prezentată de M.L. Varlamov, G. A. Maceakin, Ia. I. Staroselski și L. S. Zbrojek, era de a se verifica metoda amoniacală de purificare a gazelor reziduale de oxizi de azot în fabricarea acidului sulfuric (cu nitroză), precum și de a se compara diferitele procedee de separare a particulelor de aerosol formate și care se separă greu în aparatele ce utilizează forța gravitațională, inerția sau forța centrifugă. Se recomandă în acest scop tuburile Venturi, gazlifturile, aparatele de spumare, coagularea acustică și electrofiltrele.

Utilizînd la scară de laborator un aparat de tipul gazlift și un electrofiltru, s-a obținut, la un grad de oxidare a oxidului de azot în gazele reziduale ale sistemului cu turnuri de circa 40%, un randament de purificare de circa 60%.

Problema separării cobaltului și nichelului cu diferiți agenți de extracție este tratată de numeroși cercetători; majoritatea acestor lucrări au însă numai valoare analitică. B. N. Laskorin și V. K. Timofeeva, în lucrarea « **Separarea cobaltului și nichelului cu ajutorul anioniților lichizi** », au studiat extracția cobaltului și a rodanurilor sale complexe din soluții clorhidrice cu *n*-trioctilamină și tri-(2-etilhexil) amină. S-a stabilit că absorbția maximă a cobaltului de către anioniții solizi și lichizi se atinge la o aciditate a soluțiilor de HCl de 9 *n* În prezența ionilor de rodanură, cobaltul este extras de trialchilamine din soluții slab clor-

zînd un catalizator cu 18% Cr_2O_3, s-a realizat un randament de *p*-xilen de 54,6%.

Autorii au ajuns la concluzia importantă că — contrar ideii existente asupra acţiunii otrăvitoare a apei asupra catalizatorului de aromatizare — apa nu micşorează activitatea catalizatorilor, ci are, probabil, chiar un rol pozitiv, deoarece diluează masa de reacţie, permiţînd o desfăşurare mai lină a procesului.

JURNAL NEORGANICESKOI HIMII

nr. 1, 1963

În articolul **« Presiunea de vapori a sulfurilor de Pb şi de In »** R. A. Isakova, V. N. Nesterov şi A. S. Şendiapin prezintă aparatura de laborator şi metodica de lucru folosită pentru determinarea presiunilor de vapori ale sulfurilor de Pb şi ale sulfurilor de In, în funcţie de temperatură.

E. G. Cikrîzova prezintă un studiu amănunţit asupra **cercetării polarografice a complecşilor cuprului cu acidul trioxiglutaric.** S-a stabilit că în soluţii acide (pH=4,6—4,7) cuprul formează complecşi cu ionii de trioxiglutarat, care se reduc reversibil pe electrodul cu picătura de mercur. În medii alcaline cuprul formează cu acidul trioxiglutaric un complex care se reduce ireversibil.

A. N. Kirakosian şi A. A. Eliseev semnează un studiu asupra **sulfaţilor bazici de zinc.** Sistemul $ZnSO_4$ — NH_3 — H_2O a fost studiat prin metodele analizei termice, termogravimetrice şi roentgenografice de fază. S-a stabilit că proprietăţile termice şi variaţiile reţelei cristaline ale sulfaţilor bazici de zinc între anumite limite depind de compoziţia cantitativă a sistemului menţionat.

Un articol interesant atît din punct de vedere teoretic cît şi practic, de I. A. Ugai, T. A. Marşakova şi E. G. Gonceakov tratează despre **« Influenţa caracterului legăturii chimice asupra solubilităţii substanţelor anorganice în stare solidă ».** S-a stabilit că influenţa tipului legăturii interatomice asupra concentraţiei soluţiilor solide de substituţie se manifestă în mod evident la sistemele a căror natură fizico-chimică prezintă un caracter intermediar între metale şi săruri ionice.

HIMIIA I HIMICESKAIA TEHNOLOGHIIA TOPLIV I MASEL

8, nr. 1, 1963

Studiul polimerizării propilenei pe catalizatori silico-wolframici depuşi pe suport alumino-silicatic, căruia îi este consacrată lucrarea **«Polimerizarea propilenei pe catalizatori silico-wolframici»**, de E. G. Volpova şi L. I. Oglablina, a arătat că în prezenţa acestor catalizatori polimerizarea are loc cu randamente mari de polimer (65—70% în greutate, raportat la monomer). Produşii de polimerizare conţin 25% trimeri şi 33,7% tetrameri ai propilenei.

Durata de viaţă a catalizatorului (fără regenerare) este de 1 000 h, iar cu regenerare — de 2 500 h.

Randamentul de polimer în 2 500 h reprezintă 440 kg/kg de catalizator. Preţul de cost al produsului finit este cu 25% mai scăzut decît al celui obţinut pe catalizator de acid fosforic.

Continuîndu-şi cercetările în problema obţinerii alchilarilsulfonaţilor din hidrocarburi aromatice naturale, D. B. Orecikin, N. V. Popova, I. S. Rîkova şi O. F. Şepetko relatează în articolul **« Obţinerea alchilarilsulfonaţilor din fracţiuni de ţiţei de distilare primară »** rezultatele obţinute cu fracţiunea de distilare primară a ţiţeiurilor orientate cu interval de fierbere de 300—350°C. Prelucrarea acestei fracţiuni în prealabil purificate a furnizat un detergent tehnic cu conţinut de 30—32% substanţă activă, din care se obţine cu un randament de 90,8% un agent de spălare de culoare albă, putînd fi utilizat în scopuri casnice (20—22% substanţă activă). Prin salifierea acizilor sulfonici, conţinutul de substanţă activă poate fi mărit la 50%.

Concomitent se obţin 74—75% produs hidrocarbonat dezaromatizat, care poate servi ca materie primă pentru oxidare.

UKRAINSKII HIMICESKII JURNAL

29, nr. 1, 1963

La elaborarea metodei electrolitice de obţinere a zirconiului metalic, I. N. Şeiko — autorul lucrării intitulate **« Separarea electrolitică a pulberii de zirconiu din săruri topite »** — a studiat patru grupe de electroliţi topiţi (bioxid de zirconiu, tetraclorură de zirconiu, fluozirconat de potasiu sau sodiu şi amestec de fluozirconat de potasiu şi bioxid de zirconiu). Ca solvenţi s-au utilizat cloruri, fluoruri, carbonaţi, hidraţi, fosfaţi, boraţi alcalini ca atare sau în amestecuri echimolare, precum şi amestecuri eutectice de cloruri şi fluoruri alcalino-pămîntoase cu cloruri şi fluoruri alcaline.

S-a constatat că electroliţii cei mai raţionali pentru obţinerea zirconiului metalic sînt sistemele clorură-fluorură, conţinînd ioni de sodiu, potasiu şi zirconiu. Separarea metalului din aceşti electroliţi are loc în special pe seama descărcării directe a ionilor Zr^{4+}.

La baza metodei propuse de M. I. Levinski, I. V. Muhin şi I. P. Sereda în cadrul lucrării intitulate **« Metodă colorimetrică de determinare a clorului liber în acidul clorhidric »** stă măsurarea intensităţii culorii unei soluţii de iod într-un solvent organic, după oxidarea iodurii de către clorul liber existent în HCl. Solventul optim a fost toluenul.

Metoda permite determinarea unui conţinut de clor liber de sub 0,0005% şi a fost verificată pe HCl tehnic, deşeu de la fabricarea clormetanilor.

JURNAL STRUKTURNOI HIMII

4, nr. 1, 1963

Lucrarea intitulată **« Cu privire la structura soluţiilor de neelectroliţi »**, de G. A. Kerestov, este consacrată analizei modificărilor structurale ale unor dizolvanţi neapoşi, efectuată pe baza caracteristicilor lor entropice. La dizolvarea gazelor nepolare, variaţia entropiei, legată de formarea gelurilor în dizolvant, poate fi un criteriu pentru încadrarea soluţiei în clasa soluţiilor de dislocuire sau de penetraţie, precum şi pentru compactitatea structurii dizolvantului. Din acest punct de vedere dizolvanţii se aşază în ordinea: $H_2O > CH_3OH$, $C_2H_5OH < C_6H_5Cl < CH_3COOCH_3 < (CH_3)_2CO < CCl_4 < C_6H_6$ şi alte hidrocarburi.

Prin metodele analizei termice şi roentgenografice, K. N. Semenenko şi T. N. Naumova, în lucrarea **« Despre polimorfismul bromurii şi iodurii de beriliu »**, au studiat bromura şi iodura de beriliu. La iodura de beriliu s-au găsit mai multe modificaţii stabile la diferite temperaturi. Se prezintă schema transformărilor polimorfe ale BeJ_2. Autorii au stabilit lipsa modificaţiilor polimorfe la $BeBr_2$. Se semnalează analogia structurală a celor două halogenuri de beriliu.

HIMIA I TEHNOLOGHIIA TOPLIV I MASEL

8, nr. 2, 1963

Lucrarea intitulată **« Metodă continuă de purificare a benzenului de compuşii nesaturaţi şi sulfuroşi cu ajutorul acidului sulfuric »**, de T. G. Pavlenko, V. B. Falkovski şi S. V. Lvov, este consacrată studiului dinamicii procesului de purificare acidă a benzenului într-o coloană continuă în contracurent. În aceste condiţii, purificarea benzenului de ciclohexenă şi tiofen are loc mai intens.

Datele obţinute permit proiectarea instalaţiilor industriale de purificare acidă a benzenului în sistem continuu, eliminînd faza de experimentare în fază-pilot.

N. G. Meslianski, E. I. Zabrianski, G. D. Kamuşer şi R. F. Paunikova examinează unele relaţii verificate experimental care caracterizează stabilitatea la detonare a benzinelor de reformare catalitică. În lucrarea **« Despre stabilitatea la detonare a benzinelor de reformare catalitică »** se arată că, independent de presiunea de reformare (20—40 kgf/cm²), stabilitatea la detonare a benzinei este în funcţie de conţinutul de hidrocarburi aromatice.

Pe măsura ridicării stabilităţii la detonare a benzinei creşte diferenţa între valorile cifrelor octanice ale acesteia, determinate prin metoda de laborator şi metoda mecanică (în motor).

JURNAL FIZICESKOI HIMII

nr. 1, 1963

Un articol interesant despre **« Electrosinteza ozonului »** de V. G. Samoilovici şi I. V. Filippov tratează cinetica sintezei ozonului într-un sistem cu circulaţie. S-a studiat variaţia concentraţiei ozonului în funcţie de densitatea de curent şi de presiunea oxigenului şi s-a dedus ecuaţia cinetică pentru sinteza ozonului.

« **Alchilarea toluenului cu propilenă în prezenţa $BF_3.H_3PO_4$** » de E. P. Babin, V. G. Cehuta şi V. P. Maritupa cuprinde o interesantă cercetare asupra utilizării catalizatorului complex $BF_3 . H_3PO_4$ în procesul de alchilare a toluenului. Produsul final al alchilării este triizopropiltoluenul. Variaţia cantităţii de catalizator în limitele 10—30% nu influenţează considerabil randamentul în alchiltoluen şi influenţează numai profunzimea procesului de alchilare.

Un articol cu importante aplicaţii practice, semnat de M. I. Kuadje, tratează despre « **Proprietăţile catalitice ale unor substanţe minerale naturale** ». Numeroase materiale naturale posedă proprietăţi de catalizator, care depind de compoziţia, structura şi geneza acestor materiale. Printre acestea se numără caolinitul, montmorillonitul, garmiritul, piroluzita, tufurile vulcanice etc. Ele pot fi utilizate pentru diferite procese de prelucrare a ţiţeiului şi în producţia uleiurilor.

alcoolul *n*-butilic. Amoniacul se separă după monometilamină la trecerea alcoolului *n*-butilic şi se determină prin diferenţă.

O interesantă « **Metodă colorimetrică pentru determinarea terebentinei din apele reziduale** » este dată în articolul semnat de I. I. Lurie şi V. A. Panova. Terebentina se întîlneşte curent în apele reziduale provenite din industria hîrtiei ş.a. Metoda elaborată se bazează pe reacţia colorimetrică a terpenelor din terebentină cu acidul fosfomolibdenic, în prezenţă de H_2SO_4 concentrat. După terminarea reacţiei, soluţia se colorează în galben-verzui pînă la verde-smarald, în funcţie de concentraţia terebentinei. Eroarea determinării este de circa 5%.

Dintre metodele fizice de analiză citäm « **Metodele defectoscopice pentru studiul pieselor din materiale plastice** » de S. P. Nazarov, iar dintre cele matematice « **Determinarea condiţiilor optime de extracţie a microcantităţilor de hafniu cu tributilfosfat** » de L. N. Komissarova ş.a.

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN

36, nr. 1, 1963

Ca şi alte numere ale acestei publicaţii, şi acest număr conţine o varietate de articole de cercetări fundamentale din diferite ramuri ale chimiei. Astfel, Haruo Natsume publică un articol despre « **Un studiu asupra echilibrului de ioni al pămînturilor rare cu soluţia complexă de metale grele şi acizi aminopolicarboxilici** ».

Pentru a avea rezultate asupra eficacităţii separării din care să rezulte date asupra reacţiilor de echilibru a acidului aminopolicarboxilic cu pămînturi rare, autorul a folosit soluţia complecşilor acestui acid cu metale grele, fiind prefe-

ZAVODSKAIA LABORATORIIA

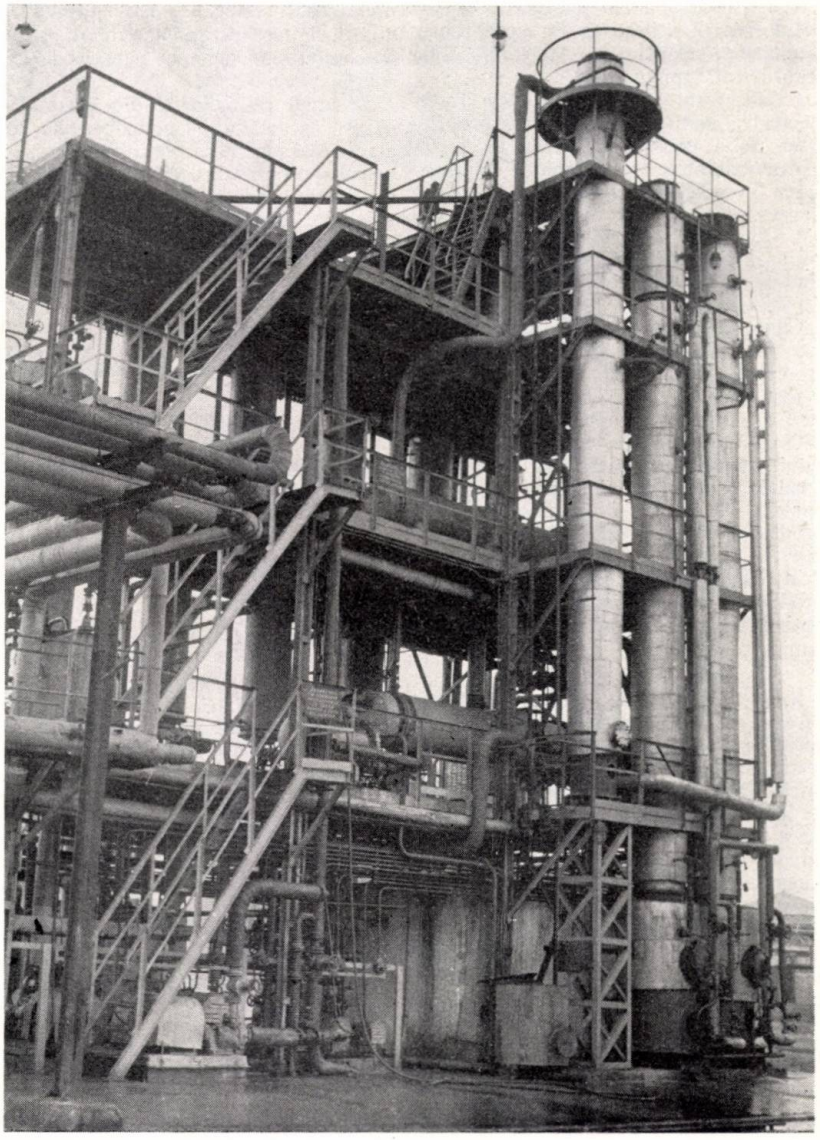
nr. 1, 1963

În primul număr al anului 1963, în partea destinată metodelor chimice de analiză, în special celor cromatografice, prezintă un deosebit interes articolul semnat de A. A. Juhoviţki, M. Gaier ş.a. intitulat « **Vacantocromatografia** ». Vacantocromatografia reprezintă o ramură nou creată a cromatografiei, bazată pe următoarea metodică de lucru: amestecul care urmează a fi separat este trecut continuu prin coloană, în timp ce gazul purtător se trece în porţiuni. În felul acesta se creează zone cu o concentraţie scăzută a unuia dintre componenţi — « vacanţele ». Metoda se recomandă a fi folosită pentru determinarea concentraţiilor amestecurilor, în special în cazul substanţelor cu puncte de fierbere scăzute.

Într-un alt articol, A. A. Juhoviţki, N. M. Turkeltaub ş.a. propun « **Folosirea în scopuri industriale a cromatografiei în trepte** ». În automatizarea controlului proceselor tehnologice, adeseori este necesară determinarea unui număr relativ restrîns de componenţi, distincţi prin proprietăţile lor şi conţinuţi în cantităţi mici în amestec. Aceste probleme pot fi rezolvate cu ajutorul cromatografiei în trepte, în cazul căreia concentraţia finală a componentului cercetat este egală cu cea iniţială. Pe cromatogramă apar trepte a căror înălţime depinde de concentraţia componenţilor din amestec.

O interesantă aplicaţie industrială a cromatografiei în medii lichide este descrisă în articolul semnat de A. I. Dologhina şi D. A. Alexeeva, intitulat « **Analiza amestecurilor de metilamine şi amoniac prin metodele cromatografiei lichide** ». Separarea amestecurilor se face pe o coloană umplută cu amidon şi oxid de calciu. Pentru spălarea tri-, di- şi monometilaminei, se utilizează corespunzător benzenul, cloroformul şi

Aspect de la Uzina petrochimică — Ploieşti.



rabilă soluției acidului, datorită, mai ales, stabilității mai mari și comportării sale la o concentrație mică și la un *p*H mic.

Au fost studiate metodele de preparare a soluțiilor de complecși, caracteristicile lor esențiale față de rășina schimbătoare de ioni, sub formă de amoniu și sub formă de metal greu, comportările coeficienților de repartiție în funcție de diluția simplă și, în cazul concentrației ionilor de amoniu, în funcție de concentrația ionilor de amoniu și în funcție de *p*H.

Autorul a încercat să discute cauzele care micșorează factorul de separare. Este interesant că factorul de separare rămîne constant la creșterea cantității de antrenant atît izotopic cît și neizotopic, cum și în prezența unei precipitări provocate, probabil, de acidul liber.

Această constanță a factorului de separare se menține chiar în absența metalului greu, adică atunci cînd pămînturile rare în cantitate mare sînt separate pe coloană prin eluție cu ajutorul sării de amoniu a acidului etilendiaminotetraacetic.

Un colectiv de cercetători Y. Izumi, M. Imaida, H. Fukawa și S. Akabori se ocupă cu cercetări asupra **«Hidrogenării asimetrice cu nichel-Raney modificat»**. Concluziile la care ajung autorii sînt următoarele:

Catalizatorul de nichel-Raney tratat cu acid glutamic optic activ are proprietatea de a cataliza asimetric cu înaltă reproductibilitate și eficacitate hidrogenarea compușilor carboxilici. Rezultate foarte bune au fost obținute în cazul hidrogenării acetoacetatului de metil la 2-hidroxibutirat de metil, optic activ, cînd se folosește catalizatorul de nichel-Raney tratat cu acid *L*- sau *D*-glutamic.

Capacitatea de hidrogenare asimetrică este puternic influențată de *p*H-ul soluției modificate. Cea mai mare capacitate a fost obținută cînd soluțiile modificate au fost aduse la un *p*H = 4,8—5,5.

O dată cu creșterea temperaturii procesului, capacitatea asimetrică a catalizatorului descrește simțitor, dispărînd aproape la 60°C și formînd la 80°C produse cu rotație optic inversă. Hidrogenarea în prezența catalizatorului modificat cu acid *D*-glutamic duce la un produs cu rotație optică inversă celui obținut în cazul folosirii acidului *L*-glutamic.

S. Shibata se ocupă cu studiul **«Concentrației hidrogenului molecular pe catod de platină»**. El determină concentrația de hidrogen molecular în vecinătatea electrodului de platină ca funcție de densitate de curent, folosindu-se în acest scop de două metode diferite, și anume de curba potențial—timp la inversarea curentului din catodic în anodic și de supratensiunea de concentrație obținută prin extrapolarea curbei de descreștere a supratensiunii la timpul zero, liberă de orice alte supratensiuni. Concordanța dintre rezultatele pentru concentrația derivată din curba potențial—timp și din supratensiunea de concentrație a fost satisfăcătoare. S-a găsit că la creșterea valorii i_k crește concentrația hidrogenului și tinde spre o valoare-limită de $11{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol/l pentru un curent catodic i_k de aproape 300 mA/cm^2.

T. Ogihara a studiat **«Degradarea oxidativă a polietenei în bioxid de azot»**, cu ajutorul spectrelor de infraroșu. Studiile cineticii oxidării polietenei în bioxid de azot s-au bazat pe identificarea grupelor rezultate în polietenă în timpul oxidării și pe vitezele de formare a grupelor. Benzile folosite pentru studiu s-au referit la grupele nitro, nitrit, nitrat, carbonil și hidroxil. În primele etape s-au format grupele nitro și nitrit prin adiția bioxidului de azot în pozițiile activate ale polietenei. Grupele nitrat, carbonil și hidroxil se formează ca produse de descompunere a celor două grupe menționate, în special din grupa nitrit.

În cadrul cercetărilor referitoare la **«Descompunerea acidului peroxibenzoic în soluție»**, K. Tokumaru și O. Simamura se ocupă de descompunerea acidului peroxibenzoic și a peroxidului de benzoil în amestecuri binare de tetraclorură de carbon cu ciclohexan, toluen sau dietileter. Formarea produselor de reacție este explicată pe baza mecanismului prin radicali liberi, postulat de autori, într-o lucrare anterioară, pentru descompunerea acidului peroxibenzoic în soluție.

Se arată că oxigenul din legătura de oxigen a acidului peroxibenzoic este atacat mai repede de radicalii ciclohexenil, benzil și 1-etoxietil decît cel din peroxidul de benzoil, însă la fel acidul peroxibenzoic este atacat puternic și de radicalul triclormetil rezultat din tetraclorură de carbon.

În acest buletin mai sînt publicate o serie de lucrări din care specificăm: N. Tanaka și I. Utsumi despre **«Structura cristalină a 5,10-bioxidului de fenazină»**, K. Hirota și colab. despre **«Adiția acetaldehidei la etilenă indusă prin radiații»**, M. Inagaki și T. Noda despre **«Distribuția impurităților anorganice în electrozi de grafit»** lucrare efectuată cu ajutorul analizei cu raze X.

CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY
41, nr. 1, 1963

Primul număr al anului 1963 al acestei publicații cuprinde o serie de articole științifice interesante, și anume:

W. Lin și C. Mc Dowel se ocupă de **«Rezonanța spinului electronului unui monocristal de dicetopiperazină iradiat cu raze X»**. Aceasta a fost măsurată la 9 Gc/s, pentru diferite orientări ale cristalului în cîmpul magnetic static. Din analiza structurii hiperfine observate s-au calculat componentele tensorului de interacțiune hiperfină pentru radicalul produs prin iradiere.

Principalele valori pentru tensorul de interacțiune hiperfină sînt similare acelor găsite pentru radicalul produs prin iradiere cu raze X sau raze γ a glicilglicinei și *N*-acetilglicinei și de aceea atribuite unui radical cu un fragment C—H. Detaliile fine ale spectrului arată că radicalul căruia i se datorește rezonanța electronică observată are probabil structura formată din dicetopiperazină, care a pierdut un atom de hidrogen din una dintre grupele CH_2, existentă în moleculă.

R. Bennett și O. Holmes au urmărit **«Gradele de oxidare a manganului în topitură de azotați alcalini»**. Ei au găsit că dizolvat în asemenea topituri, manganul (II) este oxidat la MnO_2; în același dizolvant MnO_4^- se descompune la MnO_2. Ionul peroxid oprește descompunerea la MnO_4^{2-}, în timp ce prezența ionului hidroxid duce la formarea MnO_4^{3-}. Comportarea manganului în topitura de $NaNO_3—KNO_3$ poate fi rezumată astfel:

$$Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2 \xleftarrow{O^{2-}} MnO_4^{2-} \xleftarrow{-2} MnO_4^- \qquad MnO_4^{2-} \xleftarrow{OH^-} MnO_4^{3-}$$

Spectrele ionilor MnO_4^{2-} și MnO_4^{3-} în topituri de azotați prezintă mare asemănare cu spectrele lor în soluțiile alcaline apoase.

În lucrarea semnată de N. Ramasubramanian și L. M. Jeddanapalli relativă la **«Chemosorbția hidrogenului pe catalizatori de nichel-magnezie»**, autorii compară activitățile de absorbție de hidrogen per gram nichel pe doi catalizatori de nichel-magnezie și le explică prin faptul că sînt prezente tipuri diferite de nichel. Aplicarea ecuației Elovich pentru interpretarea datelor cinetice arată posibilitatea prezenței a trei etape cinetice în domeniul de temperatură și presiune studiat. Din studiul efectuat asupra influenței oxigenului introdus în mod special și a reducerii suprafeței catalizatorului în procesul de adsorbție rezultă că în comparație cu contaminarea cu oxigen în catalizator, oxigenul adăugat se comportă diferit, în sensul că poate fi îndepărtat relativ ușor prin reducere cu hidrogen.

R. J. Gillespie și T. Birchall semnează o foarte interesantă lucrare despre **«O cercetare, prin rezonanță magnetică nucleară, asupra protonării amidelor în acid fluorosulfuric»**. Studiind spectrele de rezonanță protonică ale soluțiilor de acetamidă, *N*,*N*-dimetilacetamidă, formamidă și *N*,*N*-dimetilformamidă în acid fluorosulfuric, la temperaturi cuprinse între 25 și —98°C, autorii au observat că la temperaturi scăzute în spectrele soluțiilor celor patru compuși apare un nou vîrf care nu este prezent la temperatura camerei. După suprafața vîrfului și din alte considerente ei îl atribuie cu certitudine grupei $>C=\overset{+}{O}H$.

Pe baza semnalului pentru protonul capturat s-a putut stabili astfel că în cazul acestor amide protonarea se produce la oxigenul carbonilic și nu la atomul de azot.

J. R. Dacey și R. G. Barradas, pentru a stabili **«Structura clorurii de poliviniliden pirolizate»**, cum și mecanismul descompunerii polimerului la piroliză, au efectuat în mod sistematic analize în infraroșu, folosind tehnica cu bromură de potasiu standard, asupra unei serii

mari de probe, începînd de la polimerul pur (Saran) pînă la cărbune complet carbonizat. În acest scop au pus la punct şi o tehnică specială pentru a obţine probe omogene de carbon şi polimer parţial pirolizat, care să poată transmite radiaţiile infraroşii fără folosirea bromurii de potasiu sau a altui mediu de dispersie. Se discută importanţa, aplicaţiile posibile şi limitările acestor studii spectrale. Volumul porilor a fost cercetat cu ajutorul unui densitometru cu deplasare de heliu modificat, cum şi prin adsorbţia de argon într-o balanţă Mc Bain-Bakr. Măsurătorile de porozitate bazate pe adsorbţia de argon la presiunea de saturare a vaporilor sînt mai satisfăcătoare şi permit o mai bună înţelegere a microstructurii saranului complet carbonizat şi a polimerilor parţial carbonizaţi. Presiunea de pastilare pare să aibă un rol important la determinarea volumului porilor.

Dintre alte lucrări publicate în acest număr al revistei trebuie menţionate: **« Funcţia de aciditate, H_0, în soluţii apoase concentrate de acid şi săruri»** de D. Rosenthal şi J. S. Dwyer, **« Cromatografia pe hîrtie a dihidroclorurii şi diacetatului de etilendiamină în sisteme de dizolvant acid »** de R. A. B. Bannard şi A. A. Casselman, **« Chelaţi de sodiu ai acidului etilendiaminotetraacetic »** de V. Palaty, trei articole cu privire la **« Contribuţii noi la studiul dicarboxilării electrochimice şi reacţiei Kolbe »** semnate de B. E. Conway şi M. Dzieciuch, **« Extracţia lichid-lichid a beriliului. II. Studii asupra extracţiei beriliu-tiocianat »** de W. Y. Biermann şi R. Mc Corkell, **«Efectul agitării asupra vitezei de polimerizare a propilenei tip Natta »** de T. Keii, M. Taira şi T. Takagi.

Realizarea în condiţii industriale a plasmei — denumită adesea a patra stare de agregare a materiei — deschide noi perspective reacţiilor chimice la temperaturi înalte, în condiţii perfect controlate.

Prin plasmă se înţelege materia în stare ionizată. Starea de plasmă este prezentă în orice descărcare electrică. Într-un arc electric plasma se formează prin ionizarea termică a gazelor care acţionează ca o rezistenţă.

Dacă temperatura ce se realizează într-un arc electric dintre doi electroni este pînă la 5 000°C, ionizarea termică a gazului este îndeajuns de mare pentru ca acesta să devină bun conductor de electricitate.

Dacă temperatura care se realizează între cei doi electrozi ai unui arc electric este de ordinul a 10 000°C sau chiar mai mare, gradul de ionizare a gazelor creşte atît de mult încît plasma se comportă, în ceea ce priveşte conductibilitatea, ca şi metalele. Spre deosebire de acestea, plasma este, însă, un fluid compresibil, care se supune nu numai legilor electromagnetice ci şi legilor mecanice ale fluidelor.

Studierea interacţiunii forţelor electromagnetice şi mecanice ale plasmei a făcut obiectul unei noi ramuri a fizicii, magnetohidrodinamica.

Starea de plasmă, care este foarte răspîndită pe alte astre, apare în mod natural pe pămînt numai în timpul descărcărilor electrice. Crearea plasmei în condiţii controlate a apărut abia la începutul acestui secol, cînd Birkeland şi Eyde au încercat să obţină pe cale industrială oxizi de azot din aer sub acţiunea arcului electric. Procedeul industrializat în Norvegia a trebuit să fie însă abandonat datorită punerii la punct a oxidării directe a amoniacului, procedeu care este mai rentabil decît obţinerea oxizilor de azot cu ajutorul arcului electric. Realizarea în ultimii ani a unor generatoare de plasmă în condiţii perfect controlate a deschis însă un nou cîmp de activitate în domeniul chimiei.

Se consideră că formarea compuşilor chimici la temperaturi mari într-un jet de plasmă se desfăşoară în două faze. În prima fază are loc descompunerea moleculelor gazului din plasmă sau a gazului introdus într-un jet de plasmă, alcătuit dintr-un gaz inert, în atomi. A doua fază constă din separarea rapidă a produselor rezultate la starea de echilibru chimic de la acea temperatură.

În starea de plasmă pot avea loc în bune condiţii două tipuri de reacţii chimice. Cu ajutorul plasmei, compuşii chimici pot fi descompuşi în elemente sau în compuşi cu un nivel energetic mai redus, sau pot fi realizaţi compuşi rezultaţi din reacţii endoterme prin izolarea lor rapidă din mediul în care s-au format. Formarea de compuşi rezultaţi din reacţii exoterme nu este posibilă. O altă posibilitate de utilizare a plasmei constă în formarea de radicali liberi care să fie folosiţi ca intermediari în reacţii imediat succesive. Gazul folosit la realizarea plasmei poate el însuşi să fie folosit ca reactant, sau să acţioneze ca o sursă de căldură asupra reactanţilor. În acest din urmă caz se foloseşte un gaz inert, ca argonul sau heliul.

De asemenea, în generatoarele de plasmă electrozii folosiţi pot fi consumabili sau neconsumabili, în funcţie de scopul urmărit.

În continuare vor fi date cîteva dintre aplicaţiile plasmei în domeniul reacţiilor chimice.

În cursul anului 1962, folosind drept catod electrod de grafit, iar ca mediu — azot, Leutner a preparat cianul din elemente conform reacţiei:

$$2C + N_2 \rightarrow (CN)_2 - 71 \text{ kcal/mol.}$$

În aceste condiţii, peste 51% din carbonul consumat din electrod a fost transformat în cian. Economicitatea acestui procedeu depinde de costul energiei consumate şi poate prezenta interes în ceea ce priveşte industrializarea. În anul 1961 s-au făcut încercări de obţinere a acetilenei cu ajutorul plasmei prin introducerea pulberii de carbon într-un jet de hidrogen şi prin introducerea unui curent de metan într-un jet de argon. Din cele două metode încercate cea de conversie a metanului, conform reacţiei:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\ H_2 - 95{,}54 \text{ kcal/mol,}$$

s-a dovedit a fi cea mai interesantă, avînd un grad de conversie de 80%. Temperatura plasmei a atins circa 12 000°C.

Pentru prepararea acidului cianhidric în jet de plasmă au fost încercate cinci metode diferite. Cele mai bune rezultate au fost obţinute folosind un catod de grafit ca sursă de carbon şi un curent de hidrogen într-un jet de plasmă de azot. Peste 50% din carbonul consumat din electrod a fost transformat în acid cianhidric în aceste condiţii. Ca subprodus s-a obţinut acetilena în proporţie de 13—14%.

Folosind ca electrod grafitul, iar ca mediu de plasmă amoniacul, care se descompune spontan în azot şi hidrogen, se obţine, de asemenea, acid cianhidric cu un randament de 40% faţă de cantitatea de electrod consumat.

Prin folosirea metanului într-un jet de plasmă de azot, cantitatea de carbon din electrod ce se consumă este mult mai redusă, iar randamentul în acid cianhidric, faţă de întreaga cantitate de carbon consumată, atinge 45%.

Folosind electrozi neconsumabili, iar ca reactanţi un amestec de metan şi amoniac într-un jet de plasmă de azot sau de argon se formează un amestec de acid cianhidric şi acetilenă, cu un randament total de 60—75% faţă de carbonul din metan introdus. Prin folosirea de azot în exces este favorizată formarea acidului cianhidric. Dacă plasma este realizată cu ajutorul argonului, este favorizată formarea acetilenei.

Încercările efectuate pentru obţinerea amoniacului prin introducerea unui curent de hidrogen într-un jet de plasmă de azot nu au dus la formarea acestuia, ci la formarea unor mici cantităţi de hidrazină.

Bioxidul de azot a fost realizat prin injectarea unui curent de oxigen într-un jet de plasmă de azot. Randamentele obţinute deocamdată sînt însă mici (circa 2%).

S-au obținut însă cu randamente mai bune nitruri de titan și de magneziu cu randamente de 30%, respectiv 40% față de metalele respective, introducînd pulberile metalelor într-un jet de plasmă de azot.

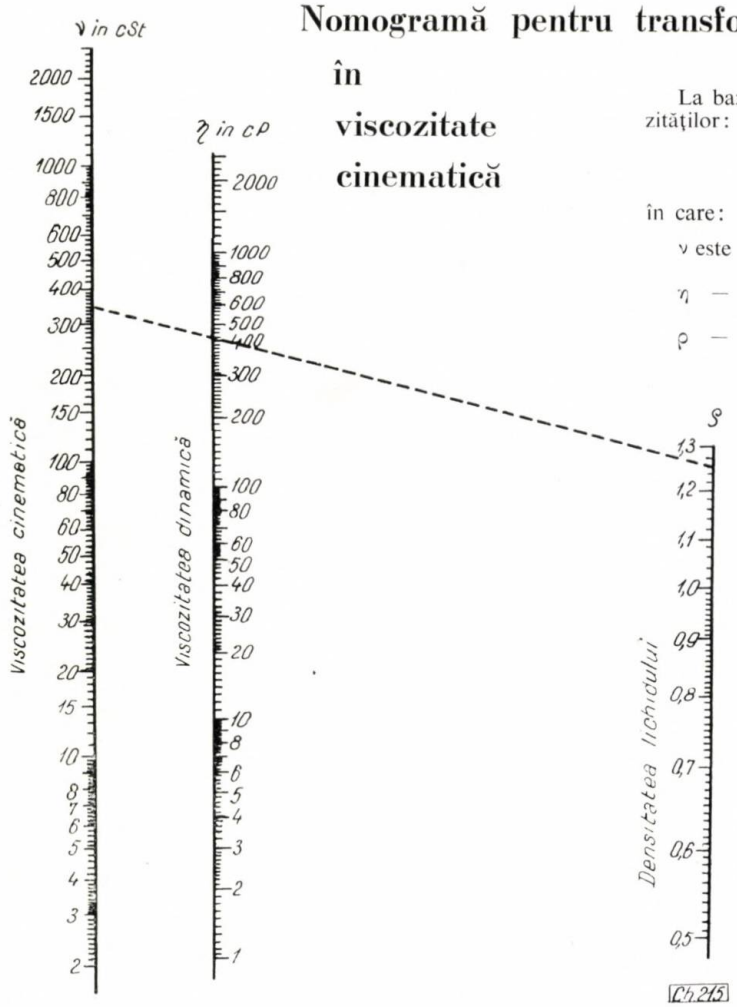
Încercări interesante s-au axat pe descompunerea oxizilor cu ajutorul plasmei. Studiile preliminare efectuate pînă în prezent au dovedit că alumina poate fi descompusă, cu ajutorul plasmei, într-un jet de argon cu condiția separării imediate a metalului de oxigen, pentru a se evita recombinarea celor două elemente. În aceste condiții s-au obținut mici cantități de aluminiu, cu randamente reduse.

Alte aplicații interesante ale plasmei au apărut în domeniul prelucrării metalelor. Plăci de cupru, oțel inoxidabil, magneziu și aluminiu, de grosimi pînă la 100 mm, pot fi tăiate cu ușurință cu ajutorul plasmei.

Acoperirea suprafețelor cu metale refractare constituie un alt domeniu de utilizare a plasmei. În acest sens s-au acoperit grafit cu wolfram, metale cu oxizi refractari sau carburi sub formă de pulberi. De asemenea, s-au aplicat materiale plastice, ca nylon, teflon, rășini epoxidice, folosind un jet de azot sau argon, fără ca aceste produse să sufere vreun proces de depolimerizare.

În industria metalurgică plasma este folosită la obținerea monocristalelor metalelor pure și a compușilor. S-au realizat chiar și cuptoare de topire a oțelului cu ajutorul plasmei, cu capacități de pînă la 2 t.

Nomogramă pentru transformarea viscozității dinamice η în viscozitate cinematică



La baza nomogramei este formula de transformare a viscozităților:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

în care:

- ν este viscozitatea cinematică, cSt, cu dimensiunea ($cm^2 \cdot s^{-1}$);
- η — viscozitatea dinamică, cP, cu dimensiunea ($cm^{-1} \cdot g$ masă $\cdot s^{-1}$);
- ρ — densitatea lichidului cu dimensiunea (g masă. cm^{-3}).

Exemplu de calcul:

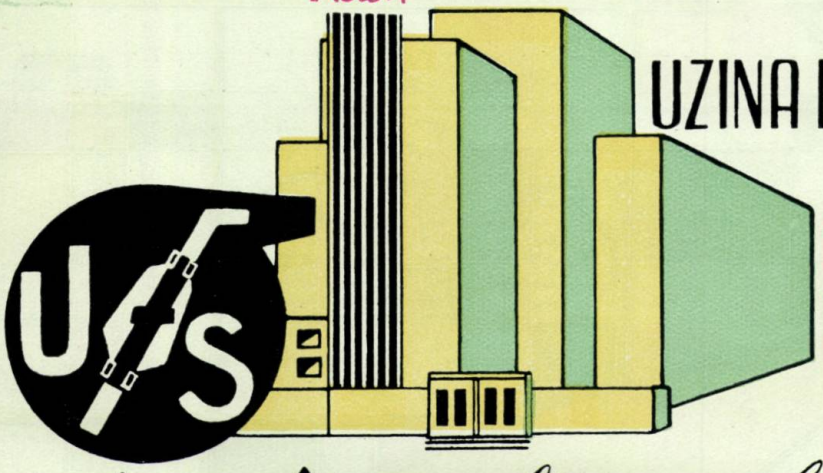
Pentru aflarea viscozității cinematice a glicerinei cu $\rho = 1{,}261$ și $\eta = 439{,}7$ cP (la 20°C), se unește în nomogramă punctul 1,261, pe scala densității ρ, cu punctul 439,7, pe scala viscozității dinamice, η; punctul de intersecție a razei se află pe scala viscozității cinematice ν; $\nu_{glicerină} = 350$ cSt.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176. — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS SZOLGÁLAT 1883

Relon



UZINA DE FIBRE SINTETICE SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI,
LENJERIE ȘI ȚESĂTURI PENTRU
ROCHII, BLUZE, MANTALE DE PLOAIE, CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC
PENTRU
STOFE DE HAINE ȘI DE MOBILĂ, PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE PENTRU
BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
FULARE, MĂNUȘI, ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE
PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
BLUZE, PULOVERE UȘOARE, COSTUME DE SPORT, HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE,
FILTRE INDUSTRIALE, BENZI DE TRANSPORT, FOI DE CORT, FURTUNURI, PRELATE, AȚA DE CIZMĂRIE
etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII PENTRU FURTUNURI, BENZI DE TRANSPORT, CURELE TRAPEZOIDALE
etc.

PLASE, SITE, BUREȚI DE BUCĂTĂRIE

Corzi în bobine

DIVERSE

Corzi tatate (perii)

PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE, PERIUȚE DE DINȚI etc.

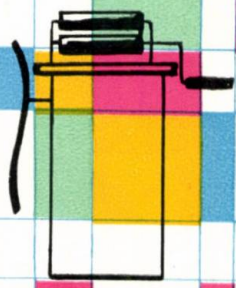
CORZI DE PESCUIT

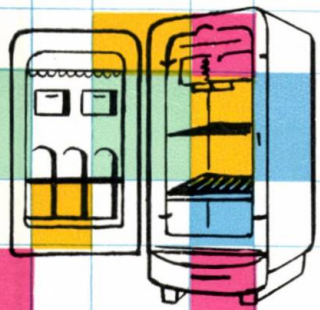
ROȚI DINȚATE,

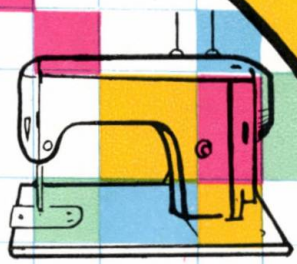
Granule plastic

SERINGI MEDICALE, ARTICOLE ELECTROTEHNICE ȘI DE UZ CASNIC etc.

VELA







emailuri HEXOL

Luciu • Duritate • Elasticitate • Rezistență la intemperii • Păstrarea nuanței la 140°C

CALITATE

PRODUCTIVITATE

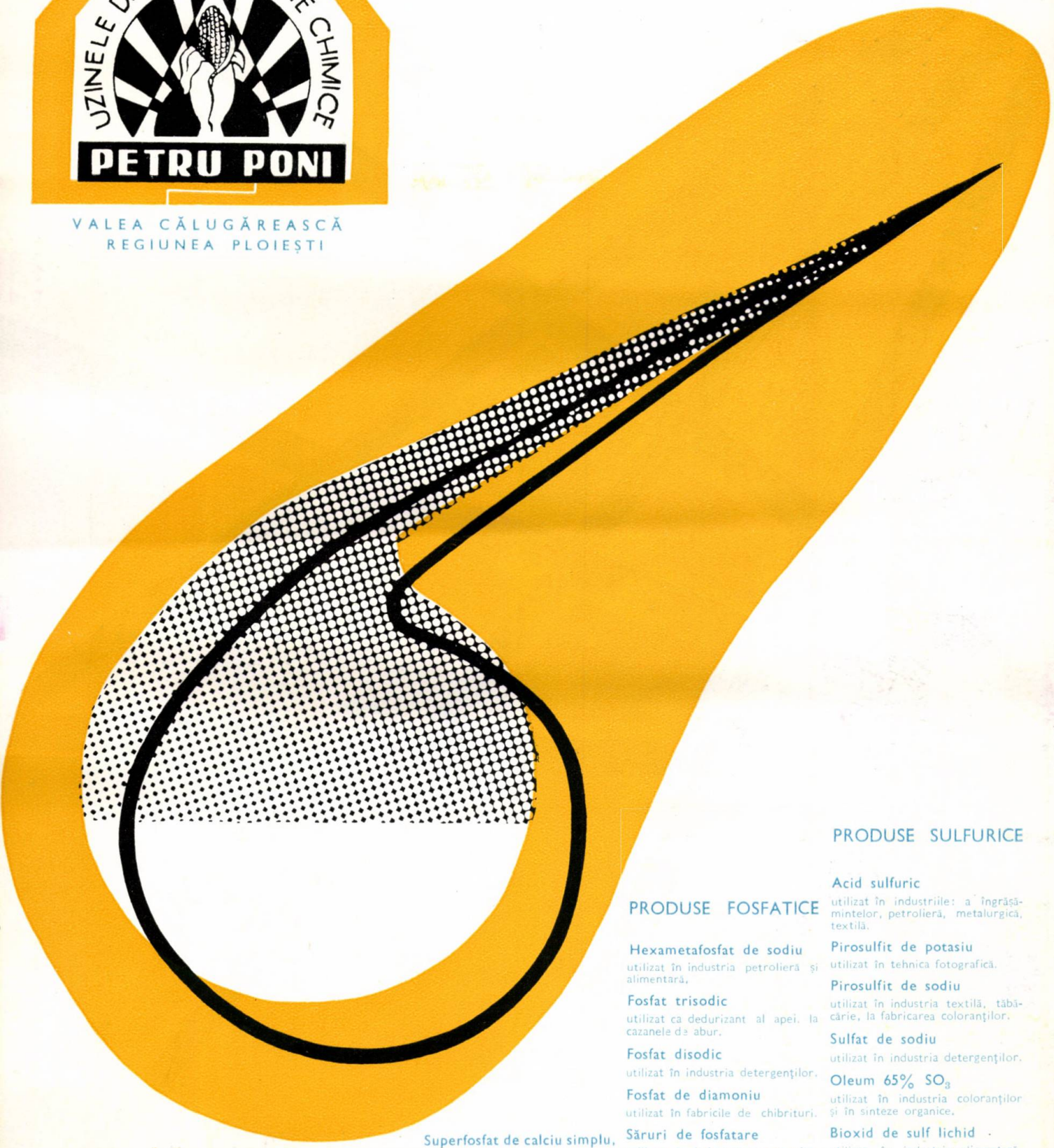
Timp de uscare 20 minute • La 140°C, în cuptor sau raze infraroșii • Utilizat la finisarea tuturor obiectelor metalice

PRODUCĂTOR: „VELA“ FABRICĂ DE LACURI ȘI VOPSELE TIMIȘOARA. Spl. Peneș Curcanul 5, tel. 25-71

UZINELE DE INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI



PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

Fosfat trisodic
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

Fosfat disodic
utilizat în industria detergenților.

Fosfat de diamoniu
utilizat în fabricile de chibrituri.

Săruri de fosfatare
utilizate în industria metalurgică.

Săruri de topire
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat
utilizat în agricultură ca îngrășămînt.

Fluosilicat de sodiu
utilizat în construcții și pentru emailuri.

Cement de cupru
utilizat în metalurgia neferoasă.

PRODUSE SULFURICE

Acid sulfuric
utilizat în industriile: a îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă.

Pirosulfit de potasiu
utilizat în tehnica fotografică.

Pirosulfit de sodiu
utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

Sulfat de sodiu
utilizat în industria detergenților.

Oleum 65% SO_3
utilizat în industria coloranților și în sinteze organice.

Bioxid de sulf lichid
utilizat în industria alimentară, pentru conservarea fructelor.

Rongalită
utilizată în industria textilă.

C O L O R

FABRICĂ DE LACURI ŞI VOPSELE
BUCUREŞTI
CALEA 13 SEPTEMBRIE nr. 192

Vopsele pe bază de ulei
(LINOXIN)

Emailuri pe bază de ulei
(INOL-DUROL)

Emailuri pe bază de răşini alchidice
(HEXOL)

Emailuri pe bază de nitroceluloză
(NOVOLIN)

Vopsele pe bază de vinacet
(VINAROM)

Emailuri lovituri de ciocan
(COLODUR)

Emailuri antiacide pe bază de clor-cauciuc
sau copolimeri
(COVIROM şi ANTIACID)

Chituri

Grunduri

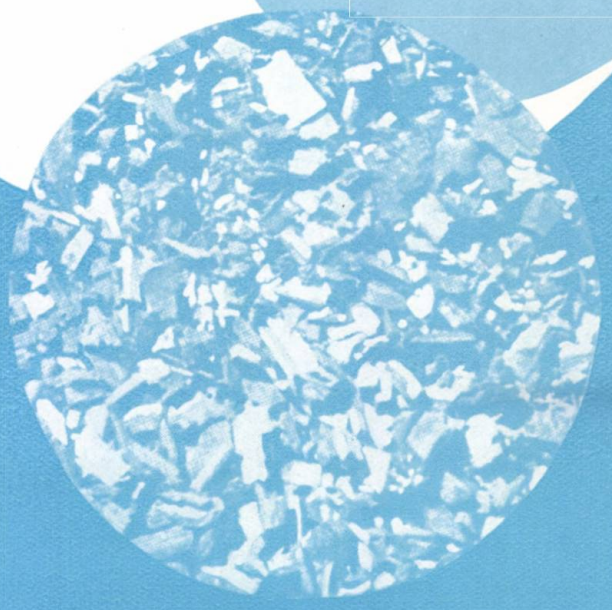
Diluanţi

ROMANIA

EXPORTLEMN

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

- GROSSKÖRNIG
- HOHER HEIZWERT
- MINIMALE FEUCHTIGKEIT
- MINIMALE RÜCKSTÄNDE



LIEFERBAR GESACKT ODER LOSE AUF WUNSCH DES KUNDEN
BIETET AN:

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, Bukarest, 4, Piaţa Rosetti; Postfach: 801
Telex: 250; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

COPȘA MICĂ

UZINĂ CHIMICO-METALURGICĂ

Produce

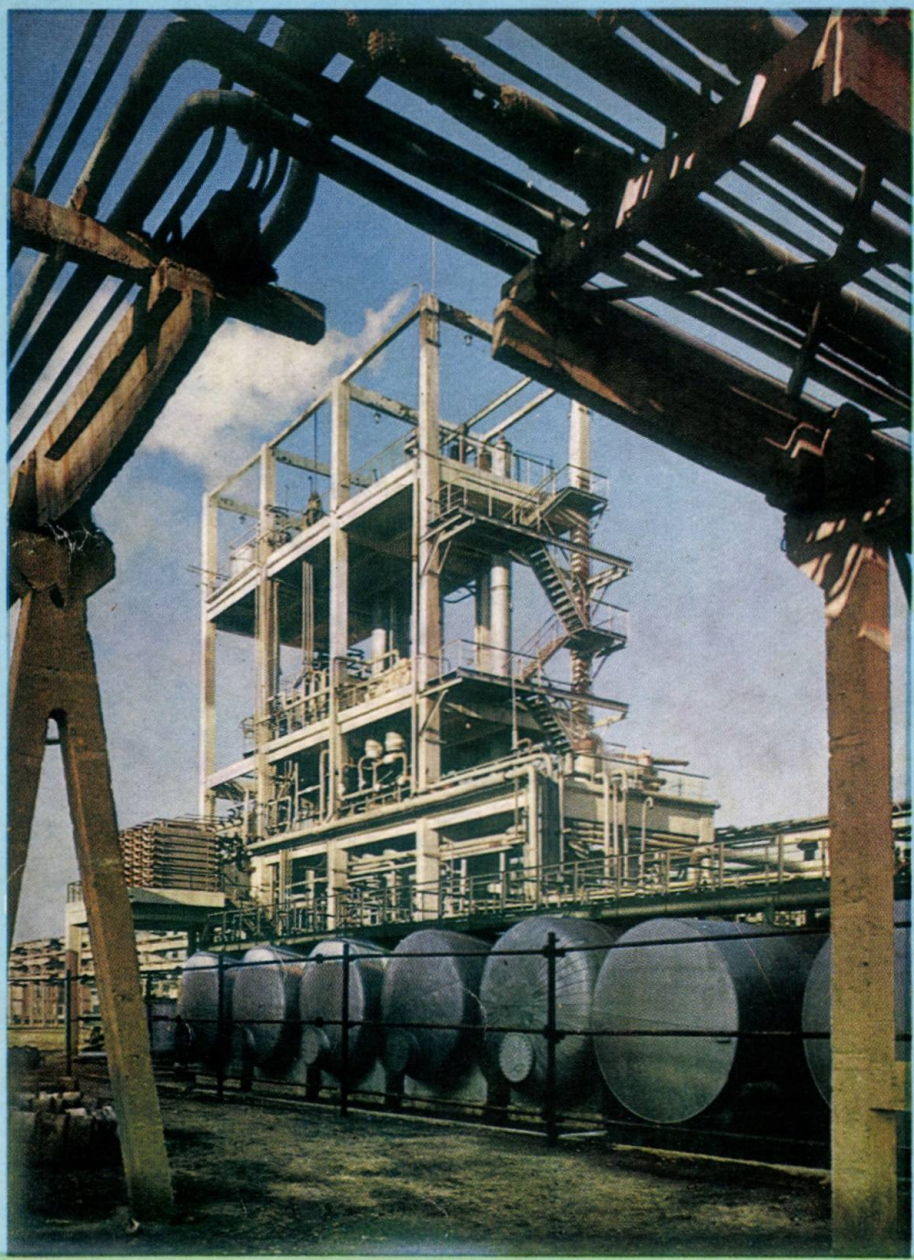
ZINC TEHNIC • ZINC RAFINAT • ZINC PRAF
ACID SULFURIC, TEHNIC ȘI OLEUM

Colorom
CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIC

COLOROM

CODLEA



B

COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI

Produse clorosodice:

Sodă caustică solidă şi soluţie
Acid clorhidric tehnic
Clorură de var
Hipoclorit de sodiu
Clorură de calciu

Insectofungicide active:

Hexacloran
Detoxan

Catalizatori:

Clorură de aluminiu

Condiţionate:

Heclotox 1,5
Heclotox 3
Duplitox 5 + 3
Detox 5
Criptodin
Aldotox

Solvenţi cloruraţi:

Monoclorbenzen
Clorură de metilen
Clorură de metil
Cloroform

Gaze comprimate sau lichefiate:

Clor lichefiat
Oxigen, tehnic şi medicinal
Azot
Hidrogen

Plastifianţi:

Tricrezilfosfat

Intermediar pentru detergenţi şi plastifianţi:

Alcooli superiori

COMBINATUL CHIMIC BORZESTI